



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS: "VAN DER WAALS, SU OBRA Y SU ENTORNO HISTÓRICO"

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

PAOLA RENEÉ DUQUE VEGA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JESUS GRACIA FADRIQUE

VOCAL: Profesor: MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS

SECRETARIO: Profesor: MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVERA

1er. SUPLENTE: Profesor: JOSÉ ABRAHAM ORTINEZ ÁLVAREZ

2° SUPLENTE: Profesor: GERMÁN BASURTO GARCÍA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO F, LABORATORIO 310, CIUDAD
UNIVERSITARIA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

JESUS GRACIA FADRIQUE

SUSTENTANTE:

PAOLA RENEÉ DUQUE VEGA

AGRADECIMIENTOS

A que era es y será, el Eterno que nunca falla y cuyos planes son mejores a los míos, en su tiempo y a su modo. Aún no te comprendo ni planeo lograr hacerlo, pero siempre diré GRACIAS por lo que nos atrevimos a soñar juntos.

A mis padres Sergio y Susana, quienes con su ejemplo me han enseñado a no detenerme nunca y convertir la adversidad en una oportunidad para llenarme de gozo. Son los mejores mentores que Dios pudo darme, quienes dentro de su fragilidad me demuestras lo fuerte que podemos llegar a ser.

A mis hermanos, esos amigos tan diferentes que Dios decidió acercar compartiendo el mismo código sanguíneo. Gracias por siempre apoyarme, protegerme y demostrarme su amor a su manera tan particular: Comiendo dulces, viendo una serie, comprando una blusa súper TOP o enseñándome sus últimos avances en una composición musical.

A mis abuelos Letty, Pepe y Oli que durante mi carrera siempre tuvieron manera de apoyarme, ya fuera con un plato de sopa caliente, planchando incansablemente mi bata (Aunque la devolviera deshecha) o invitando un helado de Santa Clara.

A mi esposo Carlos por ser mi fan incansable, por creer en mi aunque yo a veces no lo haga, verme siempre a través del cristal del amor y no solo soñar conmigo, si no darme el empujón para conquistar los sueños (Sin importar lo mucho que nos atemorice)

A Ximena, Priscila, Atl, Beto, Omar y Marta los amigos incansables que me dejó mi paso por la facultad. Gracias por las risas, las lágrimas, la comida, las tareas, los reportes, las preocupaciones, los logros y los éxitos compartidos. Como siempre lo he dicho "Son un tesoro del cielo en la tierra" y me honra llamarlos mis amigos.

A mi pequeña Betty con su oración constante, su abrazo invaluable, sus manos mágicas y sus oídos siempre dispuestos.

A los amigos que por despiste y espacio no puedo mencionar, gracias por siempre aportar algo nuevo a mi vida e inspirarme con la suya.

A los chicos “superficiales” gracias por su actitud dispuesta, las bromas compartidas, los libros, artículos, las aportaciones y las risas. Gracias por hacer del Laboratorio algo tan único que cada vez que lo visito, me alejo con un halo de nostalgia.

A Jesús, por nunca rendirse con mi titulación, por revivir el proyecto hasta que lo publicamos y después ayudarme a transformarlo en este trabajo. Gracias por siempre apostarle a que lo terminaríamos y por todo lo aprendido, tanto profesional como personalmente. Siempre mi más profunda admiración y respeto.

VAN DER WAALS, SU OBRA Y SU ENTORNO HISTÓRICO

Contenido

Introducción.....	1
1. CAPÍTULO I:	
Antecedentes.....	3
1.1. Semblanza sobre el estudio de los gases.....	3
1.2. La Primera Revolución Industrial.....	6
1.3. La Segunda Revolución industrial.....	8
1.4. Breve biografía de Johanes Didetrik van der Waals.....	10
1.5. La primera ecuación de estado.....	12
2. CAPÍTULO II: Principales aportaciones de van der Waals y algunas de sus implicaciones en el avance científico.....	15
2.1. La primera ecuación cúbica de estado.....	15
2.2. El Punto Crítico.....	19
2.3. La isoterma de van der Waals.....	26
2.4. Sobre la primera derivada.....	28
2.5. El factor de compresibilidad de van der Waals.....	30
2.6. Periodicidad de la ecuación de van der Waals para las constantes a y b.....	35
2.7. Tensión superficial de van der Waals.....	38
2.8. Reglas de mezclado de van der Waals.....	41
2.9. Ley de los diámetros rectilíneos.....	43
3. Conclusiones.....	47
4. Bibliografía.....	49
ANEXO I.....	I
ANEXO II.....	IX
ANEXO III.....	X

Introducción

La importancia del trabajo de van der Waals consiste en que cuando él se propuso estudiar el fenómeno de capilaridad de los fluidos utilizando las aportaciones de Laplace; se percató de que la descripción de los fluidos estaba limitada porque las ecuaciones de estado desarrolladas hasta entonces no podían describir la transición líquido-vapor ni los estados críticos de la materia. Para superar esta carencia construye una ecuación de estado que permite visualizar el cambio de sólido a líquido tomando en cuenta el volumen y las fuerzas de repulsión y atracción entre las moléculas.

No es atrevido decir que no hay prácticamente ningún desarrollo dentro de la física de fluidos actual que no considere los aspectos básicos de la teoría de van der Waals, lo que hace que su legado trascienda tiempo, fronteras e idiomas.

Van der Waals contribuyó en ésta y muchas otras áreas de la fisicoquímica, algunas de sus aportaciones más conocidas son sus trabajos relacionados con el tamaño y atracción entre las moléculas, el principio de estados correspondientes y la teoría de las mezclas binarias. Trabajos menos conocidos como la suposición de un campo-medio (*mean-field assumption*) es una contribución extraordinaria para la mecánica estadística; y su teoría sobre la capilaridad es reconocida como otra de sus grandes aportaciones.

Para poder valorar las contribuciones de van der Waals es conveniente tomar en cuenta el contexto. El desarrollo de la química, como ciencia en general, así como el estudio de los gases en particular, ocurren en un contexto económico que demandaba a la comunidad científica dirigir sus esfuerzos de investigación hacia las necesidades productivas. Es por eso que en este trabajo se incluye una sección dedicada a los antecedentes que había tenido el desarrollo de la ciencia en el estudio de los gases, así como el contexto Industrial en el que surge la obra de van der Waals. De igual manera se

presenta un marco teórico y conceptual que sirve como referente para entender la relevancia de la ecuación cúbica de estado y su utilidad en investigaciones posteriores.

Con la lectura del Capítulo I, el lector conocerá los avances científicos que permitieron construir el concepto de los Estados Correspondientes y la primera ecuación cúbica de estado. En el Capítulo II se encuentra una comparación de datos experimentales que permiten entender dicha ecuación de estado, su capacidad para describir el comportamiento de los fluidos y la trascendencia que las aportaciones de van der Waals tuvieron en diferentes ramas de la fisicoquímica. Con base en lo analizado en estos dos capítulos en las conclusiones, el lector encontrará la vigencia y aplicabilidad que, hasta el día de hoy, los estudios de van der Waals tienen al momento de describir y analizar los fluidos.

Las contribuciones de este científico trascienden su contexto y son mucho más que solo una aproximación limitada al comportamiento real de los gases. Fue así como el Laboratorio de Superficies, bajo la dirección del Doctor Jesús Gracia Fadrique, decidió iniciar una investigación que culminó en la publicación de un artículo en la revista Educación Química, titulado “Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado” (El cual se localiza en el Anexo I del presente trabajo) que, cabe mencionar, sirvió como base para la elaboración de este trabajo.

CAPÍTULO I: Antecedentes

El primer gran movimiento de industrialización ocurrió en Inglaterra a fines del s. XVII, un poco más tarde en Francia y hasta la segunda década del s. XIX en Alemania, éste solo transformó parcialmente las relaciones productivas existentes en Europa en algunos puntos clave. En cambio el segundo movimiento de industrialización ocurrido a fines del s. XIX y principios del s. XX alcanzó a casi todos los países europeos.

Los inventos de la Primera Revolución Industrial consistieron en nuevas máquinas que exigían poco refinamiento técnico. Por ejemplo: la lanzadera volante, la máquina para hilar, el huso mecánico, y hasta la máquina giratoria de vapor de James Watt (1784), requirieron la aplicación de principios físicos simples que ya eran accesibles en esa época. De hecho, la verdadera teoría de las máquinas de vapor, y el consecuente uso intensivo del acero y el carbón se desarrolló hasta 1820 por el físico francés Carnot. En cambio los inventos de la Segunda Revolución Industrial se basaron en nuevas aportaciones científicas que permitieron explotar los hidrocarburos y la electricidad como nuevas fuentes de energía.

Fue entonces que la Ingeniería Química dio un gran salto y se posicionó como un área clave para el desarrollo de las economías hasta nuestros días.

1.1 Semblanza sobre el estudio de los gases

La palabra gas fue acuñada por Jan Baptista Van Helmont en la primera mitad del siglo XVII, a partir del vocablo latino *chaos*. Se trata de aquella materia que tiene poca densidad y que, por lo tanto, puede extenderse de manera indefinida. Sin embargo, el primer registro que se tiene acerca del estudio de los gases data alrededor del año 350 A.C. cuando Aristóteles abrazó la teoría de Empédocles sobre los cuatro elementos. Según éste la materia estaba compuesta de aire, agua, tierra y fuego. A pesar de que en

ese entonces, Demócrito ya había propuesto que la materia está compuesta por pequeñas partículas, la propuesta de Empédocles se convirtió en un postulado aristotélico que permaneció vigente en la historia de la química por casi veintiún siglos.

Alrededor de 1690, durante la época del Renacimiento, la teoría aristotélica de los cuatro elementos comenzó a reconsiderarse cuando Robert Boyle logró generar Hidrógeno mediante la reacción de hierro con un ácido; proceso en el cual se originaba una sal ferrosa y se desprendía un gas al cuál llamó "Aire falso" que resultaba ser altamente inflamable.

A partir de ese momento, la historia sobre el estudio de los gases inició su despegue y alcanzó tal punto que si tuviésemos que clasificar los siglos por los avances dentro de las ciencias químicas, no cabe duda que el siglo XVIII sería conocido como "El Siglo de los Gases", marcado por el descubrimiento de los gases más comunes; el desarrollo de nuevas técnicas de laboratorio para generar, recolectar y estudiar gases y la construcción de laboratorios enteramente dedicados al estudio de la "neumática".

El s. XVIII trajo consigo la *Teoría del Flogisto*, popularizado por George Stahl en 1703. El flogisto consistía en una sustancia perteneciente a toda la materia y que solo podía ser detectada una vez que abandonaba a la misma. Años más tarde, Joseph Black estableció que los gases tienen identidades químicas y no son solo 'aires' como hasta entonces se había creído; su trabajo fue publicado en 1756 en el cual discutió las propiedades únicas de un gas que llamó 'aire fijo' y que ahora conocemos es el dióxido de carbono. Bajo esa premisa, en 1770, Joseph Priestley logró descubrir y estudiar diferentes gases como el monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO₂), nitrógeno (N₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y, su descubrimiento más famoso, el oxígeno (O₂). Priestley demostró que cada uno de estos gases eran sustancias únicas con propiedades físicas y químicas particulares.

Por su parte, Henry Cavendish había realizado en 1766, numerosos estudios con el 'aire flamable' de Boyle: el hidrógeno, concluyendo que éste era el tan buscado flogisto. Trece años después, en 1779, después de un lustro de investigación, Antoine Lavoisier se convirtió en el representante más notable de una revolución científica en la historia de los gases al dar nombre al gas Oxígeno, y así, oponerse a la teoría del flogisto formulando la *Teoría del Oxígeno* para explicar el proceso químico de la combustión. Diez años después Lavoisier publicó el libro "Elementos de la Química" donde plasmó sus descubrimientos y,

a partir de entonces, la mayoría de los científicos de la época dejaron de lado la teoría del flogisto para adoptar la del oxígeno

En 1802 John Dalton realizó las primeras mediciones satisfactorias de presiones de vapor con diferentes líquidos como agua, éter, el espíritu del vino, amoníaco, mercurio y ácido sulfúrico; observó una relación equivalente entre las presiones de vapor y la temperatura. Posteriormente estableció la Ley de las Presiones Parciales al concluir que la presión de una mezcla gaseosa equivale a la suma de las presiones de cada componente. Por su parte, uno de los pocos trabajos experimentales que realizó Amadeo Avogadro en su carrera científica, ocurrió en 1833 y consistió en la determinación de la presión de vapor para el mercurio a temperaturas cercanas al punto de ebullición.

Hasta diciembre de 1877 se creía que los gases permanentes (hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono) no eran capaces de existir de manera líquida. Cuando el francés Louis Pail Cailletet consiguió de manera exitosa la licuefacción del oxígeno y unos días más el físico suizo Raoul Pictet reportó el mismo fenómeno, la comunidad científica tomó el evento como una confirmación de la predicción de Lavoisier que establecía que "... el aire, o al menos algunos de sus constituyentes, dejarían de permanecer como gases invisibles y pasarían al estado gaseoso. Una transformación de este tipo produciría líquidos nuevos de los cuales no tenemos aún idea" (Mandelssohn, 1985) . Para 1908 todos los gases permanentes, incluyendo a los gases inertes que, hasta 1890, se habían descubierto en la atmósfera, como el argón, el neón y el helio, habían sido licuados. Esto abrió un nuevo campo de estudio alrededor de las bajas temperaturas y la criogenia para los físicos y químicos de la época.

Por lo visto, entender las propiedades químicas y físicas de los gases se tornó crucial para el qué hacer científico del siglo XVIII cuando se demostró que la teoría del flogisto, que había estado tan arraigada en la mente de los científicos de la época, se debía en gran parte a una mala comprensión acerca del comportamiento de los gases, de modo que la teoría de Lavoisier, junto con la teoría atómica de Dalton a principio del siglo XIX (la cual retomaba las ideas de Demócrito y establecía la naturaleza de los átomos y cómo éstos se combinan para formar compuestos), así como la publicación de la tabla periódica de Mendeleiev en 1869, dispusieron el escenario propicio para que van der Waals pudiese dar lugar a nuevas teorías que nos acercarían a comprender un poco más el comportamiento de los gases.

1.2 La Primera Revolución Industrial

La Primera Revolución Industrial se refiere a un proceso histórico de transición de una economía agraria y del trabajo manual a una economía dominada por la industria y manufactura a través de las máquinas. Comenzó en Inglaterra en el siglo XVIII y transformó la vida del hombre occidental, la naturaleza de su sociedad, y su relación con el resto del mundo. El corazón de la revolución tuvo lugar en Europa del Este y fue consecuencia de una sucesión de cambios tecnológicos; los cuales influenciaron tres áreas principales del sistema de producción que existía hasta entonces, que fueron: la sustitución de las habilidades humanas por el trabajo de las máquinas; el desplazamiento la fuerza animal y humana por fuentes de poder inanimado, particularmente el vapor; y el impulso significativo de la industria metalúrgica y la química.

En medio de las innovaciones tecnológicas que tuvieron lugar, es acertado decir que muchos de los avances tecnológicos fueron posibles solo después de avances en campos asociados. Un ejemplo clásico es la máquina de vapor: resultaba imposible tener un motor de condensación efectivo hasta que el refinamiento en la metalurgia logró producir cilindros precisos. Por otro lado, los aumentos en la productividad y la salida al mercado de esta innovación, ejercieron presión en las operaciones industriales relacionadas. La demanda de carbón llevó a excavaciones de minas tan profundas que la filtración de agua comenzó a ser un problema grave; la respuesta fue la creación de sistemas de bombeo eficientes. El abaratamiento del carbón impulsó la industria minera que había estado sofocada por la falta de combustible. Mientras tanto, la inversión y difusión de maquinaria en la industria textil y otras, crearon una nueva demanda de energía, lo que exigía más carbón y motores de vapor; por su parte, los motores y las máquinas requerían de acero, lo cual aumentaba a su vez la demanda de carbón y potencia.

El vapor, también provocó la aparición de las primeras ciudades industriales, lo cual demandaba cantidades antes no registradas de hierro. También las diferentes industrias emergentes requirieron de grandes cantidades de sustancias químicas como son: álcalis, ácidos y blanqueadores, la fabricación de muchos de éstos consumía grandes cantidades de combustibles. Y todos estos productos (metales, textiles, químicos) dependían en gran

escala una transportación por mar y por tierra, desde las zonas de la materia prima hasta las fábricas y de las fábricas hasta mercados distantes. Así, las oportunidades emergentes y las posibilidades de nueva tecnología se combinaron para producir el ferrocarril y el barco de vapor, los cuales demandaban cada vez más hierro y combustible conforme se expandía el mercado para los productos de las fábricas.

Aunque el desarrollo industrial se verificó de manera muy diferente en los distintos países europeos, el proceso ocurre de la mano con otros procesos socioeconómicos:

1. *El crecimiento acelerado de la población.* Según Erick Hobsbawm la población del Reino Unido casi se duplicó entre 1800 y 1850, y casi se triplicó entre 1750 y 1850. La de Prusia se duplicó entre 1800 y 1846, así como la de Rusia Europea (Sin Finlandia). Las de Suecia, Noruega, Dinamarca, Holanda y gran parte de Italia, casi se duplicaron entre 1750 y 1850, aunque no de manera tan acelerada. Debido a la inmigración y a la industrialización, la población de Estados Unidos de Norte América, aumentó case 6 veces desde 1790 hasta mil 1850, cual alcanzó 23 millones de habitantes.
2. *Desarrollo de las comunicaciones.* Hacia 1848 los ferrocarriles ya tenían una considerable importancia práctica en Inglaterra, los Estados unidos, Bélgica, Francia y Alemania. Para entonces el Imperio Austriaco ya contaba con 50, 000 kilómetros de carreteras y caminos, Bélgica duplicó los suyos entre 1830 y 1850, en tan solo cincuenta años Estados Unidos pasó de tener 21, 000 a 170, 000 millas de caminos. Todos estos países comenzaron a aprovechar de manera intensiva las vías acuáticas. El total de tonelaje de navegación del mundo occidental se duplicó entre 1800 y 1840; los barcos de vapor unían a Inglaterra y Francia desde 1822 e incluso llegaron a navegar por el río Danubio.
3. *El aumento del comercio y la migración.* Entre 1816 y 1850, unos 5 millones de europeos abandonaron sus países natales, casi cuatro quintas partes de ellos se trasladaron a América. Entre 1780 y 1840, el comercio internacional del mundo occidental se triplicó y diez años más tarde ya se había multiplicado más de cuatro veces.

En este sentido, la Primera Revolución Industrial cambió el curso de la historia de la humanidad desde el punto de vista económico al poner al alcance de un creciente número de consumidores nuevos y mejores productos industriales, así como servicios que antes fueron considerados como rarezas o lujos. Además dio una nueva orientación a la ciencia con forme aumentaba el interés de la comunidad científica por el estudio de los fluidos y sus aplicaciones.

1.3 La Segunda Revolución Industrial

Se podría decir que la Segunda Revolución Industrial comienza en 1860 con la producción en masa de acero a través del proceso Bassemer y culmina en con las producciones en masa durante la Primera Guerra Mundial. Se caracterizó por una industrialización acelerada sobre todo en Europa del Este, Estados Unidos y Japón.

Mientras que la Primera Revolución Industrial se centró en el hierro y el carbón como fuente de energía para generar vapor para el transporte y la producción textil, la Segunda Revolución giró en torno al acero, los ferrocarriles, la electricidad y la química. Las nuevas tecnologías como la electricidad, el motor de combustión interna, la aparición de nuevas sustancias, incluyendo aleaciones y químicos, y las tecnologías de la comunicación como el telégrafo y la radio, fueron innovaciones con una base científica. La aparición de maquinaria con partes intercambiables fue implementada en el s. XIX y se popularizó como “Sistema Americano de Manufactura”, el cual aumentó la productividad incorporando la producción en serie a través de fases que vinieron a caracterizar una nueva forma de organización del trabajo industrial que derivaría en la así llamada organización científica del trabajo o *taylorismo*¹.

¹En el 1911 Frederick Taylor publica el libro *The principles of Scientific Management* donde sostiene una perspectiva científica sobre la gerencia y administración de las industrias. Taylor hace del oficio su blanco de ataque, proponiendo un cambio radical, cuyo resultado histórico sería el despegue la producción en masa. El propósito del “scientific management”, propuesto por Taylor, es acabar con el oficio, limitando así el control del obrero sobre los tiempos de producción.

El análisis Tayloriano podemos resumirlo en dos descubrimientos principales:

1. El conocimiento y control de los modos operatorios industriales son el principio de la propiedad exclusiva, monopolio de la clase obrera. El cual se encuentra fraccionado en las diferentes profesiones, pero que excluye a los patrones de él.
2. Ésta exclusividad de los modos operatorios es lo que otorga al obrero el control de los tiempos de producción.

La industria del papel, la del petróleo (en producción y refinación), así como la electricidad, impulsaron el desarrollo de los procesos de manufactura durante este periodo. La importancia de las herramientas mecánicas para la producción en masa, que además dependían de la electricidad, permitió abaratar los costos de producción de forma nunca antes vista en la historia de la humanidad.

El desarrollo de la química y la termodinámica a finales del s. XIX jugaron un papel decisivo en la industria química, así como la teoría del control, base para el control de procesos, iniciando lo que hoy conocemos como automatización.

En el campo de la metalurgia, durante ese periodo se desarrollaron procesos de purificación de varios elementos como el cromo, titanio, vanadio y níquel, que pudieron ser utilizados para hacer aleaciones con características especiales como la de las aspas de las turbinas que se someten a altas temperaturas en los procesos de fabricación de productos, o aleaciones resistentes a la corrosión como en el caso del acero inoxidable.

Otra de los más importantes desarrollos de la química durante la Segunda Revolución Industrial ocurrió en 1913 con el *Proceso Haber* para producir amoníaco, el cual se popularizó muchos años después durante la Segunda Guerra Mundial. Hasta el día de hoy, el suministro de comida a nivel mundial depende de manera crítica de los fertilizantes de nitrógeno producidos a través de este proceso.

El desarrollo en el campo de la metalúrgica abrió la posibilidad para que en 1860 Jean Joseph Etienne Lenoir construyera el primer motor de combustión interna quemando gas dentro de un cilindro. Dieciséis años después, el ingeniero alemán Nikolaus August Otto construyó el primer motor de gasolina de la historia y poco después, en 1884, el motor de vapor, símbolo de la Primera Revolución Industrial, fue remplazado por las turbinas de vapor, desarrolladas por el inglés Charles Parsons. En 1897 otro ingeniero alemán, Rudolf Diesel a través de principios termodinámicos diseñó otro de los motores de combustión

De estos puntos se desprende la ecuación tayloriana: *Quien domina y dicta los modos operatorios se hace también dueño de los tiempos de producción*. En manos del obrero este "saber" se convierte, como diría Taylor, en una "holgazanería sistemática" (Coriat, 1993) que paraliza el desarrollo del capital. Así pues, liberar al proceso del trabajo y el poder que ejerce el obrero sobre él, para instalar en su lugar la ley y la norma patronal se convertirá en la contribución histórica del taylorismo.

interna que, hasta el día de hoy, es considerado como uno de los más eficientes y que lleva su nombre.

El área de las telecomunicaciones vivió también grandes avances durante la Segunda Revolución Industrial. A pesar de que los telégrafos existían desde 1794, los primeros telégrafos comerciales fueron introducidos al mercado en 1837 con un sistema de cable instalado a lo largo de 21 kilómetros de longitud desde la estación Paddintong hasta West Dyton, en Londres Inglaterra. Un par de años después ya existían en Inglaterra 15 mil kilómetros de base instalada para la comunicación telegráfica y el invento continuó popularizándose hasta conseguir redes de comunicación trasatlánticas; convirtiéndose así, en el primer sistema de comunicación masiva.

Otro invento característico de ese periodo de la historia fue la radio, inventada como resultado de los experimentos realizados por Hienrich Hertz, quien en 1887 logró probar las teorías sobre electromagnetismo de Maxwell; ésta se hizo comercial hasta 1920, con los primeros fonógrafos para uso doméstico.

Se aprecia entonces, que el contexto histórico en el que vive van der Waals los cambios económicos y sociales se aceleraron exponencialmente

1.4 Breve biografía de Johanes Didetrik van der Waals

Antes de iniciar la discusión acerca del trabajo de Johanes Didetrik van der Waals, es importante contextualizarse con la información que tenemos acerca de su vida. Nació el 23 de noviembre de 1837 en Lieden, Holanda. Después de terminar su educación básica en su ciudad natal se convirtió en profesor de escuela. Como no tenía dominio sobre las lenguas clásicas, no se le permitió rendir sus exámenes de grado. Con la llegada de la legislación universitaria de 1866, que eximía a los estudiantes de la posesión de las lenguas clásicas, pudo presentar sus exámenes; y así en 1873 obtuvo el grado de doctor con su tesis titulada “Sobre la Continuidad de los Estados Líquido y Gas” (Over de Continuïteit van der Gas-en Vloeistofoestand).

En esta tesis, propuso una “ecuación de estado” que abarcaba tanto la fase gaseosa como la fase líquida de las sustancias; además pudo demostrar que estos dos estados de agregación no solo se pueden convertir de uno a otro de manera continua sino que ambas fases tenían la misma naturaleza. Fue la genialidad de van der Waals la que hizo ver que era necesario considerar el volumen de las moléculas y las fuerzas intermoleculares (“fuerzas de van der Waals” como se conocen hoy en día) para establecer la relación entre la presión, el volumen y la temperatura de gases y líquidos.

Un segundo descubrimiento fue publicado en el año 1868, cuando enunció el llamado “Principio de los Estados Correspondientes”. Este principio demuestra que si la presión es expresada como una simple función de la temperatura en función de la temperatura crítica, se obtiene una forma general de la ecuación de estado que es aplicable a todas las sustancias. Fue este principio la guía para los experimentos que condujeron a la licuefacción del hidrógeno y del helio en los años 1898 y 1908 respectivamente.

En el año 1890 van der Waals publicó su primer trabajo sobre “Teoría de las Soluciones Binarias” otro de sus grandes logros y que apareció en los Archivos Holandeses. Donde al relacionar su ecuación con la Segunda Ley de la Termodinámica, en la forma propuesta por el físico Willard Gibbs; van der Waals logró llegar a una representación gráfica de sus formulaciones matemáticas que llamó Superficie σ . Varias conferencias sobre este tema fueron compiladas en el “Texto de Termodinámica” (Lehrbuch der Thermodynamik) publicado por van der Waals y su discípulo Philip Kohnstamm.

Tres años después postuló su propia teoría de la capilaridad (1893), donde acepta la existencia de un camino gradual, aunque muy rápido de densidad en la frontera entre el líquido y el vapor, una visión diferente a la de Gibbs, quien asumió que ocurre un cambio brusco en la transición desde la densidad del líquido a la densidad del vapor. Contrario a Laplace, quien había formulado antes la teoría de estos fenómenos, van der Waals sostenía que las moléculas estaban en permanente y rápido movimiento. Posteriormente los experimentos relacionados con fenómenos en las cercanías de la temperatura crítica respaldaron los conceptos de van der Waals.

Entre los muchos honores y distinciones que recibió es necesario, para dar al lector una dimensión de su relevancia en el mundo científico, mencionar los siguientes: Recibió un doctorado honorario de la Universidad de Cambridge; fue miembro honorario de varias

sociedades científicas: Sociedad de Naturalistas de Moscú, Real Sociedad Irlandesa y la Sociedad Filosófica Norteamericana; fue miembro corresponsal del Instituto de Francia y de la Real Academia de Berlín; miembro asociado de la Academia Real de Ciencias en Bélgica; y miembro extranjero de la Sociedad de Química de Londres, la Academia Nacional de Ciencias de Estados Unidos de América y la Academia die Lincei de Roma.

En el año de 1864, van der Waals se casó con Anna Magdalena Smit, con quien tuvo tres hijas y un hijo. Anna murió prematuramente y él no se volvió a casar. Las hijas fueron Anna Madaleine, quien después de la prematura muerte de su madre se hizo cargo de la casa y cuidó a su padre; Jacqueline Elisabeth fue profesora de historia y una reconocida poetisa; y Johanna Diderica, quien fue profesora de inglés. Su hijo, Johanes Diderik Jr. Fue profesor de física en Groningen entre 1893 y 1908, y luego sucedió a su padre en la dirección del departamento de física en la Universidad de Amsterdam.

Las recreaciones favoritas de van der Waals eran caminar, particularmente en el campo, y leer. Muere en Amsterdam el 8 de marzo de 1923, a los 85 años de edad.

1.5 La primera ecuación de estado

Durante la segunda mitad del siglo XVII, el científico británico Robert Boyle, se propuso refutar a Francis Linus y diseñó un experimento para demostrar que la presión y el volumen del aire atmosférico varían cuando éste es, en palabras de Boyle 'dilatado o comprimido'. Con base en estos experimentos sobre la "elasticidad del aire", propuso una relación entre presión y volumen al establecer que a temperatura constante, la presión y el volumen de un gas son inversamente proporcionales; relación que recibe el nombre de "Ley de Boyle".

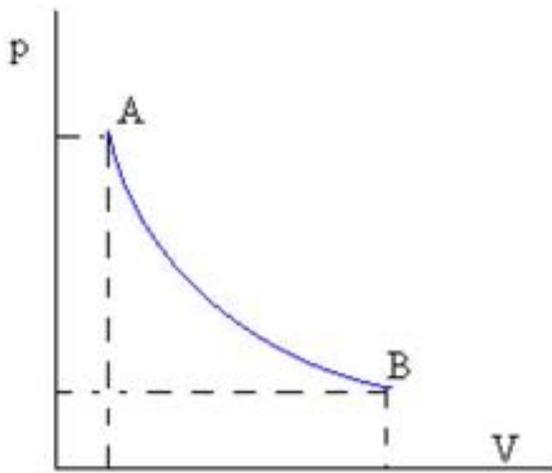
Boyle también criticó de manera abierta la teoría aristotélica de los cuatro elementos y propuso una de su autoría que resultó ser bastante vaga y poco precisa (por ejemplo, pensaba que el fuego era una partícula), a pesar de ello, Boyle es considerado uno de los más prominentes experimentalistas en contra de la visión aristotélica. Alrededor de 1670, colectó hidrógeno, lo llamó "aire falso", comprobó que este gas era altamente flamable.

A principios del siglo XIX Joseph Louis Gay-Lussac comenzó a trabajar sobre los constituyentes del aire atmosférico; a pesar de que la mayoría de sus observaciones las hizo en tierra y a alturas cercanas al nivel del mar, reunió bastante información en las montañas, ascendiendo a éstas en un globo aerostático alcanzó las mayores alturas conocidas por el hombre hasta esa época (el record en 1804 fue de 23,000 pies de altura), para estudiar las inclinaciones magnéticas y las características físicas de los gases atmosféricos.

Durante sus asensos reportó que el decremento en la temperatura era inversamente proporcional a la altura; entre mayor era la elevación, mayor era la disminución en la temperatura ambiental. Fue así como postuló que la presión de un gas, con masa y volumen definidos, es directamente proporcional a la temperatura absoluta, lo cual daría lugar a la ley que lleva su nombre.

En 1834 el físico francés Benoit- Pierre-Émile Clapeiron, al reunir las propuestas de Boyle y Gay-Lussac, da origen a la primera ecuación capaz de describir la influencia de la temperatura en la presión de vapor de un componente puro durante el proceso de cambio de fase. El descubrimiento de Clapeiron ocurrió cuando la Segunda Ley de la Termodinámica aún no se estipulaba y la entropía era un concepto inexistente. En su propuesta no utilizó el concepto de temperatura absoluta, y localizó el cero a 267° C. Sin embargo, dio lugar a la “Ley del gas ideal” que fue la primera ecuación de estado. Es decir, la primera relación capaz de describir el estado de agregación de un mol de una sustancia en particular al presentar una relación entre la presión (P), el volumen (V), la temperatura absoluta (T) reunida en una constante molar de los gases (R), según se observa a continuación:

$$PV=RT \quad (1)$$



gráfica. 1

La Isoterma P-V es la relación entre presión y volumen a una temperatura establecida y tiene forma de hipérbola (gráfica. 1). Sin embargo, esta primera aproximación para describir el comportamiento de los fluidos resulta válida solo a bajas presiones y altas temperaturas, lejos de la zona de licuefacción de los gases. En resumen esta primera ecuación de estado sigue la base teórica fundamental para el estudio de los gases.

CAPÍTULO II: Principales aportaciones de van der Waals y algunas de sus implicaciones en el avance científico

La primera vez que van der Waals publicó la ecuación cúbica de estado fue en 1881 en la tesis “Over de Continuïteit Van Den Gas-En Vloeïstofoestand” (Sobre la Continuidad de los Estados Líquido y Gaseoso) La tesis se publicó en la revista Nature, en 1873 y fue J.C Maxwell quien revisó el artículo cuestionando las implicaciones que tendría el trabajo de van der Waals al asumir que la temperatura de una sustancia puede ser medida, para cualquier caso, tomando en cuenta la energía cinética de la moléculas de manera individual. Años después J.J. Thomson apuntó que el éxito de la ecuación de estado de van der Waals era, en sí misma, una evidencia de la validez de relacionar la temperatura con la energía cinética.

Posterior a la postulación de la ecuación de estado, van der Waals formuló el “Principio de los estados correspondientes” también mencionada en su tesis doctoral. Además en su tratado “Teoría de Soluciones Binarias” relacionó la ecuación de estado con la Segunda Ley de la Termodinámica, con lo que logró una representación gráfica en la forma de una superficie. Se considera oportuno mencionar que a poco más de cien años, el modelo de van der Waals continua como tema introductorio para explicar cualitativamente el comportamiento de las fases fluidas. Haciendo importante recapitular alguno de los trabajos más significativos de este investigador.

2.1 La primera ecuación cúbica de estado

La mayor limitante de las ecuaciones antes de van der Waals es que no tomaban en cuenta el volumen ocupado por las moléculas. La idea de incluir el volumen de las moléculas en un término repulsivo fue sugerida por Bernoulli a finales del s. XVII, pero fue ignorada durante mucho tiempo.

Entre 1863 y 1864 Hirn y Dupree revivieron el interés por este término repulsivo. En sus trabajos el volumen V fue reemplazado por $(V - b)$, donde b representa el volumen ocupado por las moléculas y que Dupree llamó “co-volumen”. Ahora se sabía que a presiones mayores de una atmósfera, el comportamiento de un mol de gas y/o vapor podía representarse de manera sencilla con una buena exactitud al introducir en la ecuación ideal el parámetro ajustable b :

$$P(V-b) = RT \quad (2)$$

Sin embargo, esta constante b agregada en la ecuación de estado resulta ser generalmente negativa a bajas temperaturas, pero positiva a temperaturas altas. Por esta razón el parámetro b no fue suficiente para interpretarlo como el volumen ocupado por las moléculas de un gas.

Al no ser de aplicación general, esta contribución no fue capaz de responder muchas de las preguntas relacionadas con los fluidos de la época.

El 14 de junio de 1873, van der Waals expuso en su tesis doctoral. Donde es probable que no sospechara la revolución que, en el conocimiento sobre el comportamiento de los fluidos, haría. En la primera frase de su celebrada tesis podemos ver que su interés original era el entender un aspecto diferente al comportamiento de los líquidos: “La elección del tema que constituye el material para el presente tratado surgió por el deseo de entender la magnitud que juega un rol especial en la teoría de la Capilaridad desarrollada por Laplace². Es la magnitud que representa la presión molecular ejercida por un líquido, rodeada por una superficie plana, sobre una unidad de esta superficie” (Valderrama, 2010). Laplace no supuso que las moléculas se encontrasen en movimiento térmico si no, en un estado de reposo convirtiendo al fenómeno en una fuerza puramente estática.

² El físico matemático francés, Pierre Simon Laplace desarrolla la teoría de la capilaridad al aceptar la idea de Hauksbee en su obra *Transiciones Filosóficas* (1709), al postular que los fenómenos se debían a las fuerzas de atracción que eran insensibles a distancias sensibles. La parte que habla sobre la atracción mutua de un sólido con un líquido y la mutua atracción entre dos líquidos no se desarrolla por completo, fue completada posteriormente por Gaus y posteriormente, Neumann dio más detalles. En 1862 Lord Kelvin (Sir William Thomson) demostró que, al asumir una constitución molecular de la materia, las leyes de atracción capilares pueden deducirse de la ley gravitatoria de Newton.

El conocimiento que se tenía para la época, alrededor de la naturaleza del calor, establecía que las moléculas se encontraban en un estado estático. Van der Waals concluyó que para comprender los fenómenos de capilaridad debían aplicarse principios termodinámicos trabajando en el punto de equilibrio, éste último no es un estado de reposo sino uno de movimiento continuo. Fue así como buscando una teoría para explicar el comportamiento de una sustancia en la región de coexistencia líquido/vapor; basándose en el tamaño finito de las moléculas de un gas y asumiendo que las fuerzas de interacción lejos de las paredes del recipiente que lo contienen son fuerzas atractivas entre las moléculas. Van der Waals modificó la Ley de Boyle y Gay-Lussac al considerar que las moléculas ocupan espacio, ejercen atracción entre ellas y poseen una forma de esfera impenetrable. De forma semi-empírica llegó a la conclusión de que la ecuación de estado de un mol de gas no ideal puede ser descrita como:

$$P = \frac{RT}{(\bar{V}-b)} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (3)$$

Dentro de la ecuación (3) la constante b es el volumen excluido por las moléculas (repulsión entre las moléculas) y está directamente relacionado con el volumen molar de la sustancia (\bar{V}). Dos partículas colindantes, esféricas, duras y de igual tamaño; sus centros de masa no se pueden acercar a una distancia mayor que d , que es el radio de una esfera de exclusión de volumen que está prohibido para el centro de otras partículas. Si el centro de una tercera partícula entrara a la esfera que envuelve a las dos primeras, significaría que ésta tercera partícula penetró a cualquiera de las dos primeras, lo cual es imposible. El volumen excluido en un par de partículas es:

$$\frac{4\pi}{3} d^3 = \frac{32\pi}{3} r^3 \quad (4)$$

Si V_0 es el volumen de una esfera; entonces, el volumen excluido por partícula es la mitad del volumen excluido por un par de partículas, es decir, $4V_0$. Si b es el volumen excluido por una partícula, entonces:

$$b = 4V_0 \quad (5)$$

La atracción entre las moléculas es descrita en la ecuación (3) por la constante a , indica la magnitud de la fuerza de cohesión y su efecto es la reducción de la presión; estas fuerzas de cohesión son conocidas ahora como *Fuerzas de van der Waals*. Así, van der Waals unificó la mayor parte del conocimiento experimental sobre propiedades de los fluidos existentes, hasta 1870, en una sola ecuación, la cual no solo consideraba las

desviaciones del comportamiento de los gases con respecto al modelo de gas ideal sino que además predecía la existencia del punto crítico.

A pesar de que la ecuación de estado de van der Waals no es la más acertada para la mayoría de sus aplicaciones, es considerada una de las más grandes contribuciones a la descripción de los gases. Muchas otras ecuaciones de estado han aparecido a través de los años, acompañadas de diversas teorías para representar las propiedades PVT y el equilibrio Líquido- Vapor. Sin embargo, a pesar de las muchas ecuaciones de distintos tipos y sus nuevas y múltiples aplicaciones, ecuaciones cúbicas similares a la ecuación (3) se continúan usando para predicciones semi-cuantitativas de fenómenos de equilibrio, diseño de procesos y simulaciones. Existen muchas razones para su popularidad pero también muchas desventajas para las ecuaciones cúbicas de estado, lo que ha impulsado a muchos investigadores a buscar diferentes aproximaciones. La Tabla. 1 resume las ventajas y desventajas principales de la ecuación cúbica de estado.

Ventajas de la ecuación de vdW	Desventajas de la ecuación de vdW
Presenta el volumen en tercer grado, lo que hace que los cálculos se realicen de forma simple	La información experimental PVT tiende a comportarse como una ecuación de cuarto grado en lugar de una de tercero.
Presenta un comportamiento de límites correctos: como $V \rightarrow b; P \rightarrow \infty$	Tanto el término repulsivo como el atractivo de la ecuación, son inexactos, según demuestran los modelos moleculares.
Las inexactitudes conocidas de los términos atractivo y repulsivo de la ecuación, se cancelan cuando es utilizada para calcular las propiedades de los fluidos, en particular el Equilibrio Líquido-Vapor (VLE por sus siglas en inglés)	No representa todas las propiedades de los fluidos y todos los diferentes rangos de P y T
Para la mayoría de las aplicaciones pueden modificarse para dar valores precisos para cualquier propiedad volumétrica o termodinámica.	La dependencia de las constantes a y b no están bien establecidas; aunque la constante a parecerá depender de la temperatura y el co-volumen b de la densidad, pero no se sabe con certeza
Relacionarla con mezclas es relativamente sencillo utilizando reglas de mezclado de cualquier complejidad.	Debido a que las interacciones entre las moléculas son desconocidas, muchas de las reglas de mezclado son empíricas, y generalmente utilizan parámetros de interacción.
Es adecuada para la aplicación de las reglas de mezclado modernas que incluyen al modelo de energía libre de Gibbs o parámetros dependientes de la concentración.	En aplicaciones a mezclas complejas, se requieren muchos parámetros de interacción, incluso con el uso de parámetros modernos de mezclado.

Tabla.1 Ventajas y desventajas de la ecuación cúbica de estado de van der Waals (Obtenido del artículo The State of cubic Equation of State)

2.2 El Punto Crítico

Como se analiza en el capítulo anterior, a lo largo del siglo XIX el estudio de los gases cobró mayor importancia tanto para los científicos como para la industria de la época; caracterizada por el uso del petróleo, sus derivados y de la electricidad. En ese contexto, en 1822, el ingeniero francés Cagniard de la Tour advirtió que a determinada temperatura el menisco que divide al líquido y al vapor de una sustancia desaparece y la densidad tanto del líquido como del vapor son las mismas, por lo que no es posible hacer una distinción clara entre estos estados.

El físico escocés Thomas Andrews realizó, en 1869, el primer estudio sistemático de un gas en su trayectoria para adquirir el estado líquido y viceversa al experimentar con dióxido de carbono (CO_2) durante la transición entre las fases líquido/vapor al variar la temperatura. Optó por el CO_2 debido a su fácil accesibilidad y al hecho de que se licua a presiones relativamente bajas. Andrews observó que al aumentar la temperatura, la fase líquida se expande y la fase gas aumenta su densidad debido al incremento de la presión; una vez más al llegar a cierta temperatura la densidad de ambas fases es la misma, anulando la distinción entre líquido y vapor; esta condición fue denominada por Andrews como *Punto Crítico* y en consecuencia, la temperatura, la presión de vapor saturado y el volumen molar correspondientes a este punto son llamados *temperatura crítica* (T_c), *presión crítica* (P_c), y *volumen crítico* (\bar{V}_c). Ya que los valores que estas propiedades son constantes y característicos para cada sustancia, se denominan *constantes críticas*. Van der Waals adoptó la terminología de Andrews y comparó los resultados experimentales de Andrews con los obtenidos mediante su ecuación, dando como resultado datos cercanos entre sí.

La ecuación (3) de dos parámetros (a , b) fue la primera en su tipo capaz de explicar tanto el estado crítico como la continuidad de estados, además de que describe los experimentos de Andrews de forma precisa. La ecuación considera también en forma simultánea la fase líquida y vapor cuando estaban en equilibrio e incluso la separación de fases sobre el punto crítico, fenómeno que fue comprobado experimentalmente en 1940 por Kricheskii.

Considerando lo anterior se pueden determinar las constantes críticas en términos de a y b a partir de la primera y segunda derivada en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (6) \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (7)$$

Las cuales evaluadas en el punto crítico, adquieren la siguiente representación:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{RT_c^2 a}{V_c^3 (V_c - b)^3} \quad (8) \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{RT_c^2 a}{V_c^4 (V_c - b)^3} \quad (9)$$

El cociente de las ecuaciones (8) y (9) es:

$$\frac{V_{cb}}{2} = \frac{2V_c}{6} \quad (10)$$

Con lo cual se logra identificar la constante b con el volumen crítico. De esta forma el carácter empírico de la constante b desaparece y resulta identificada con una de las propiedades críticas de una sustancia dada. De lo anterior se obtiene la relación del volumen crítico con la constante b:

$$\bar{V}_c = 3b \quad (11)$$

Que resulta ser la primera relación simple entre una de las constantes críticas y las constantes de van der Waals. Así ocurre con la constante a en términos de V_c y P_c al sustituir la ecuación (11), ya sea en la ecuación (8) o en la (9), se obtiene la relación para la temperatura crítica:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (12)$$

Si se sustituye la relación de T_c (ecuación (12)) en la ecuación de estado de van der Waals (ecuación (3)) se obtiene la relación para la presión crítica de la forma:

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (13)$$

La ecuación (13) en función de la constante a es la siguiente expresión:

$$a = 27P_c \bar{V}_c^2 \quad (14)$$

A partir de esta representación, la ecuación (3) en el punto crítico como:

$$P_c = \frac{RT_c}{b} - \frac{RT_c^2 cb}{8V_c^2} \quad (15)$$

Lo que hace fácil afirmar que el volumen de repulsión o presión interna dentro de las moléculas será responsable de las fuerzas de cohesión.

$$P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (16)$$

Acoplada con la ecuación de van der Waals:

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{TR}{(V-b)} \quad (17)$$

Donde la diferencial de energía con respecto al volumen es la energía absorbida por un sistema en expansión que mantiene la temperatura constante. La medida de la cohesión o “presión interna” del sistema se representa en el término del lado izquierdo de la ecuación (17), igualmente en la ecuación (16) la diferencial de la presión con respecto a la temperatura es la relación entre el aumento de presión y la temperatura al mantener el volumen constante, también expresado en el término del lado derecho de la ecuación (17). Cuando el sistema es un líquido o un gas la energía se absorbe aumentando la distancia entre las moléculas. Así, al comparar las ecuaciones (16) y (17) los miembros del lado derecho de la ecuación (17) representa la *presión térmica*, o presión repulsiva. Mientras los términos del lado izquierdo son las fuerzas que se oponen a dicha expansión, conocidas como *presión externa* (P) más la *presión de atracción* o *presión interna*.

El propósito de esta investigación llevó a comparar las constantes críticas de diferentes familias de compuestos orgánicos. Como se aprecia a continuación en las (Figuras 1, 2 y 3.) para las familias analizadas (Alcanos, alquenos y n- Alcoholes) el comportamiento de la T_c para las tres familias describe una relación de una ecuación de segundo grado con pendiente positiva para las tres familias, con una menor linealidad en el caso de los n- Alcoholes, que se atribuye a las contribuciones energéticas del grupo hidroxilo de esta familia.

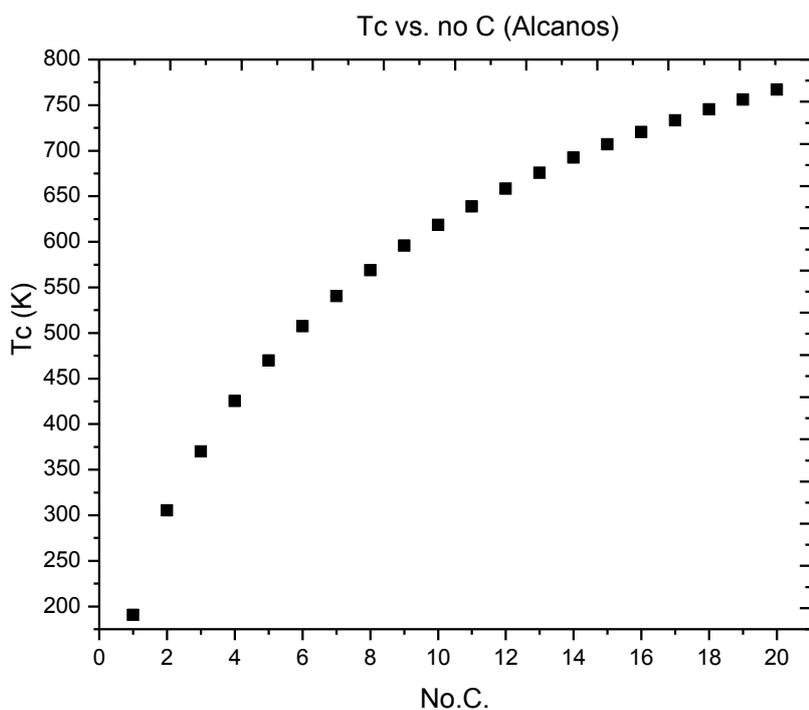


Figura 1. Temperatura Crítica contra el número de carbonos en la familia de los Alcanos (Datos obtenidos del CPH, 1999)

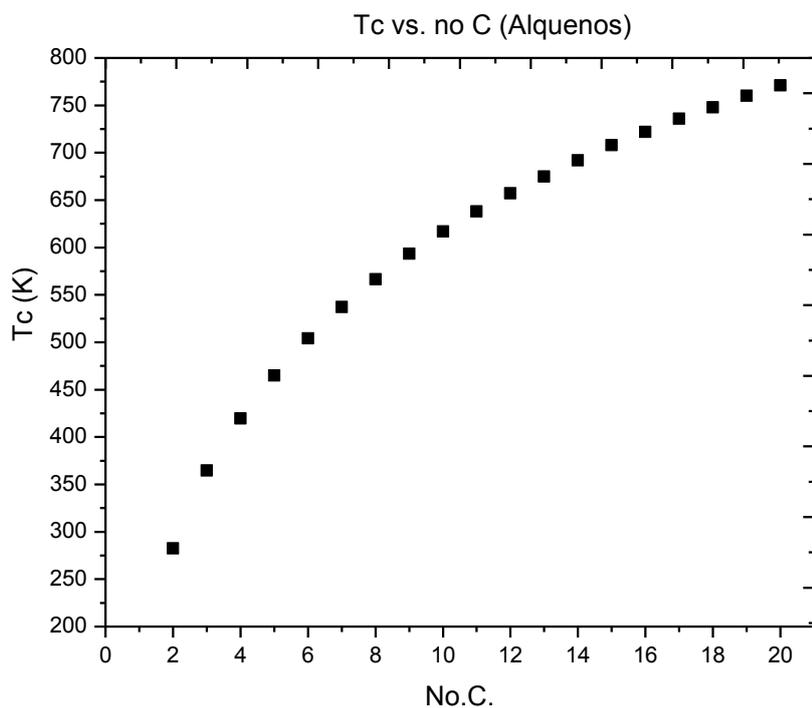


Figura 2. Temperatura Crítica contra el número de carbonos en la familia de los Alquenos (Datos obtenidos del CPH, 1999)

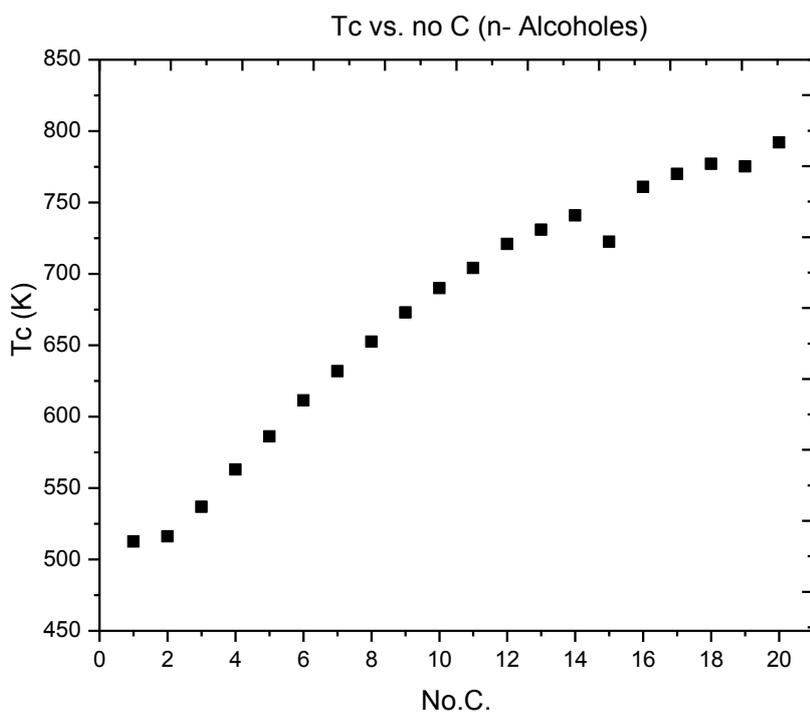


Figura 3. Temperatura Crítica contra el número de carbonos en la familia de los n- Alcoholes (Datos obtenidos del CPH, 1999)

Continuando el trabajo con las mismas familias en las (Figuras. 4, 5 y 6) se compra el volumen crítico contra el número de carbonos. Esta propiedad si describe un comportamiento lineal de primer grado con pendiente positiva, lo que hará más sencillo trabajar con ella para sustituirla en las constantes de la ecuación de van de Waals, como ya se vió en las ecuaciones (10) y (11)

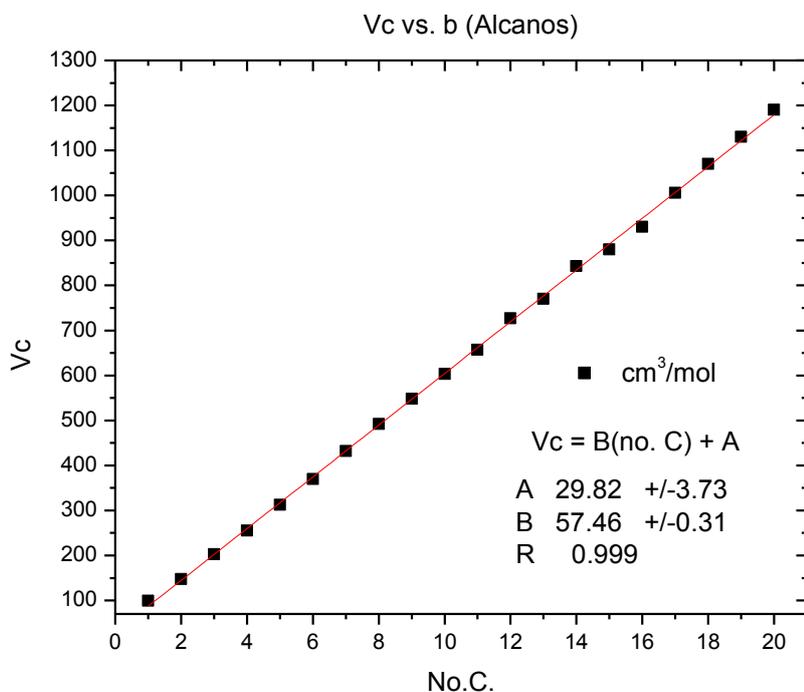


Figura 4. Volumen Crítico contra el número de carbonos en la familia de los Alcanos (Datos obtenidos del CPH, 1999)

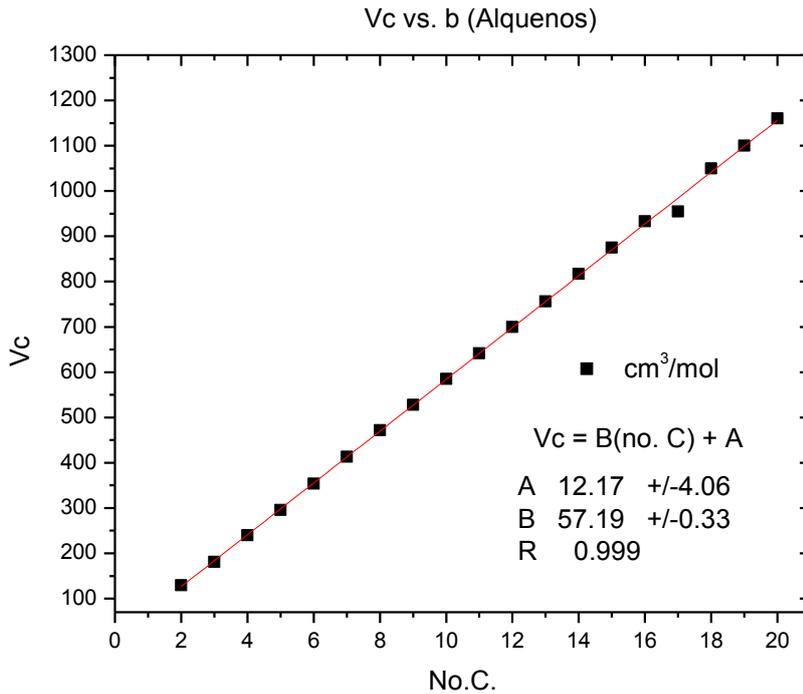


Figura 5. Volumen Crítico contra el número de carbonos en la familia de los Alquenos (Datos obtenidos del CPH, 1999)

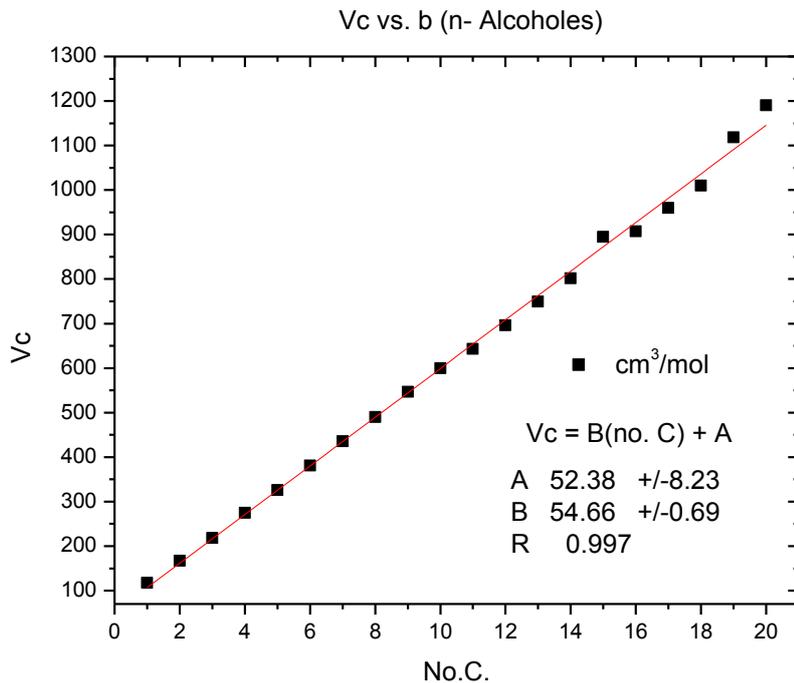


Figura 6. Volumen Crítico contra el número de carbonos en la familia de los n- Alcoholes (Datos obtenidos del CPH, 1999)

Finalmente, respetando la Ley de Boyle, las (Figuras. 7, 8 y 9) muestran un comportamiento de una ecuación de segundo grado con pendiente negativa para el caso de la Presión Crítica de diversas sustancias de estas tres familias.

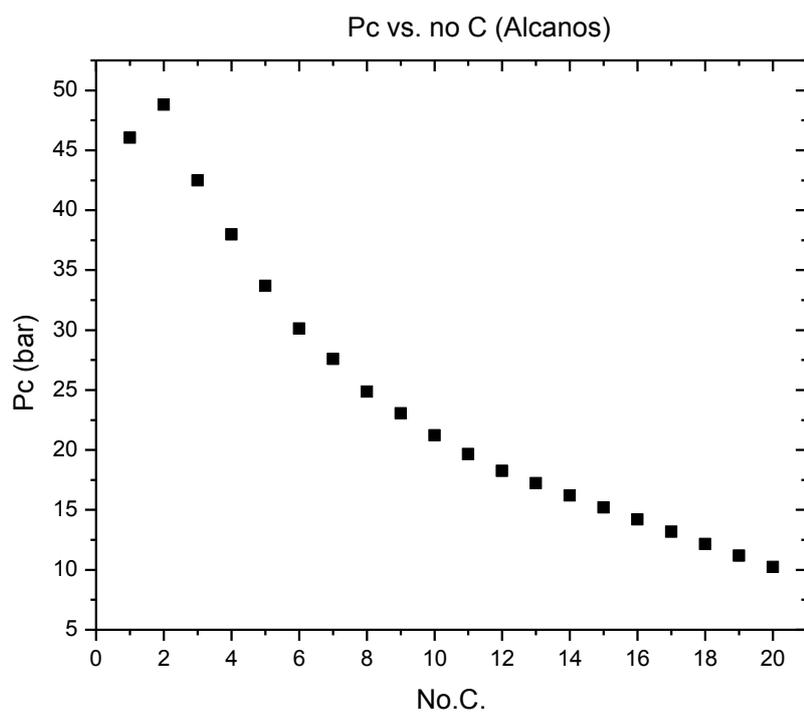


Figura 7. Presión Crítica contra el número de carbonos en la familia de los Alcanos (Datos obtenidos del CPH, 1999)

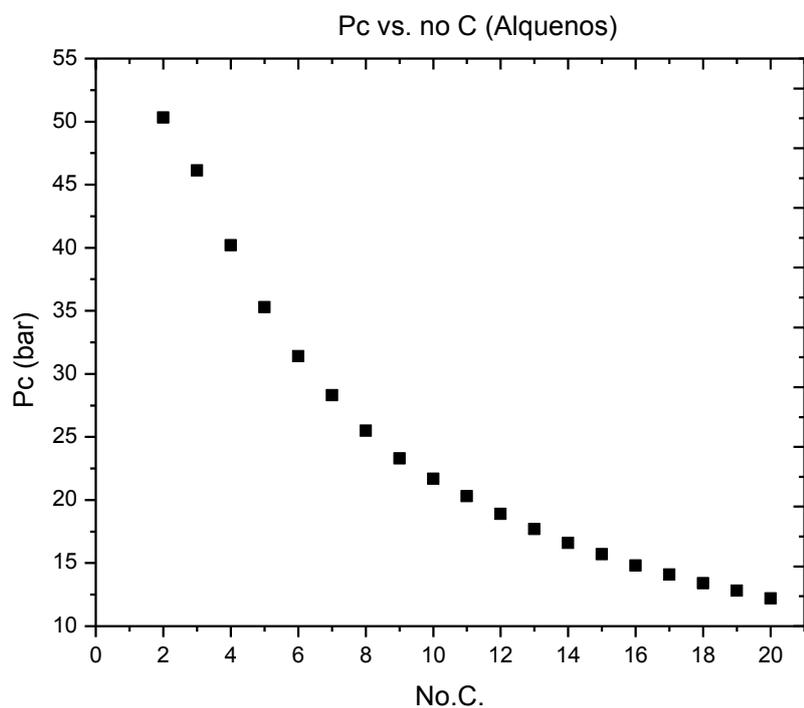


Figura 8. Presión Crítica contra el número de carbonos en la familia de los Alquenos (Datos obtenidos del CPH, 1999)

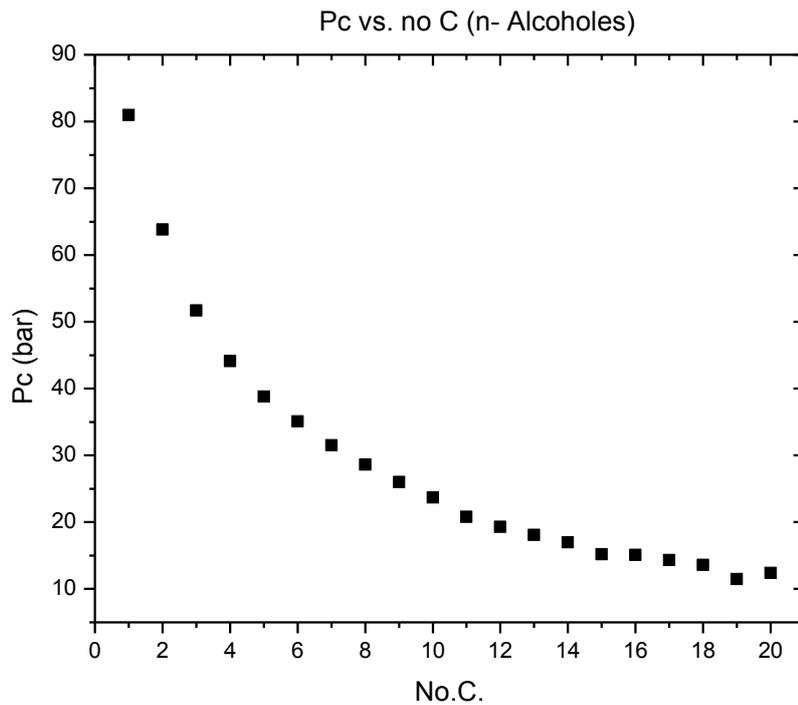
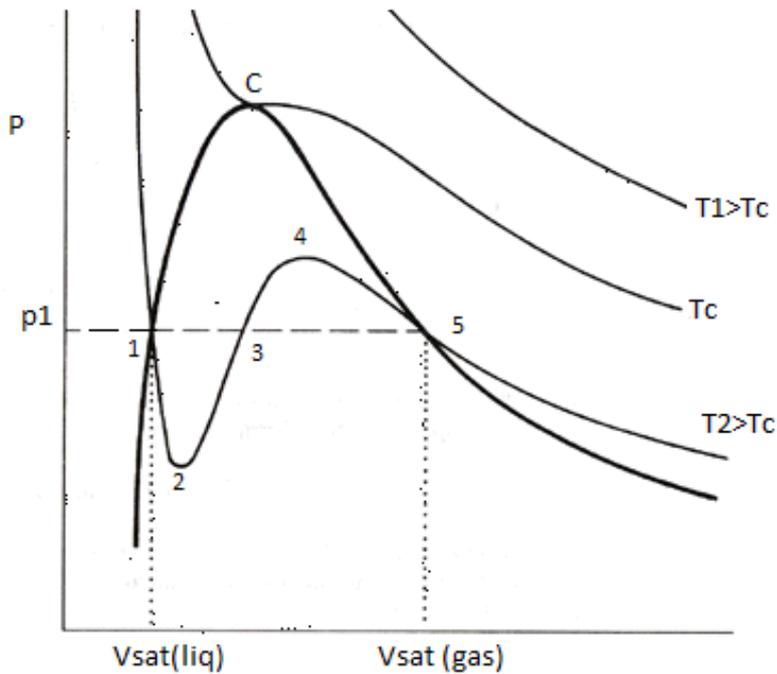


Figura 9. Presión Crítica contra el número de carbonos en la familia de los Alcanos (Datos obtenidos del CPH, 1999)

2.3 La isoterma de van der Waals

Los fenómenos de fases se conocen y se han descrito desde la antigüedad. Una de las primeras descripciones de un proceso de evaporación- condensación lo encontramos en el segundo capítulo de la Biblia, cuando, al describir el Edén el autor menciona “sino que subía de la tierra un vapor, el cual regaba toda la faz de la tierra.” (Génesis 2:6). La observación de estos fenómenos indica que la presión de vapor de un líquido puro depende solo de la temperatura, siempre que la presión externa no sea excesiva (mayor a 50 atmosferas) y que la sustancia no esté sujeta a otras fuerzas como las magnéticas, eléctricas, y/o superficiales.

Tan relevante ha sido el estudio de estos fenómenos que una de las implicaciones más importantes de la ecuación de van de Waals es la conexión racional entre los estados líquido y gaseoso. Este éxito se muestra en la gráfica. 2. En ella se puede observar que por arriba de la temperatura crítica, las isotermas de van der Waals se comportan tal y como las describió Andrews a partir de sus experimentos.



gráfica. 2

Las isothermas *súper críticas*, que es como se denominan, son aún más planas que las de Boyle para el gas ideal. En el punto crítico la isoterma presenta un punto horizontal de inflexión. Pero por debajo del punto crítico, la isoterma de van der Waals se comporta como una curva sin discontinuidades en la pendiente de manera que los estados meta estables pueden ser incluidos (gráfica. 2).

Al analizar la gráfica. 2 se observa que en la isoterma descrita por la ecuación de van der Waals (en la que ubicamos los puntos del 1 al 5 por debajo de las condiciones críticas), siempre que se realice un corte a la presión p^1 existirán un máximo y un mínimo que van del punto 1 al 5. La curva descrita en estos puntos recibe el nombre de *curva de coexistencia*. En condiciones de equilibrio termodinámico³ el área bajo la curva conformada por los puntos 3, 4, 5 debe ser igual a la de la curva formada por los puntos 1, 2, 3 por debajo de p^1 . Con esto se demuestra gráficamente que cuando la isoterma avanza de un lado a otro dentro del ciclo, independientemente de que se pase de líquido

³ El equilibrio termodinámico se presenta cuando existe igualdad entre las variables intensivas (presión, temperatura y potencial químico) tanto en la fase líquida como en la fase vapor del fluido. En un sistema aislado se puede caracterizar como el estado de máxima entropía (entre los de cierta energía U_0) o como el de mínima energía interna (entre los de cierta entropía S_0).

Desplazamientos infinitesimales (fluctuaciones) en torno del estado de equilibrio satisfacen:

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \text{ (máximo)}$$

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0 \text{ (mínimo)}$$

a vapor o viceversa, el trabajo ganado o perdido es cero. Lo que queda descrito por la ecuación:

$$\oint dS = \oint dp dV \quad (18)$$

Donde:

$$\oint dS = 0 \quad (19) \quad \text{y} \quad \oint dU = 0 \quad (20)$$

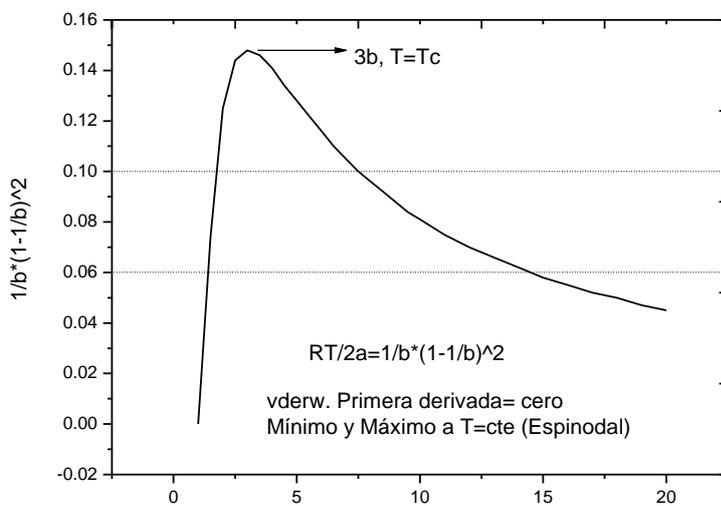
y por la tanto:

$$\oint p dV = 0 \quad (21)$$

Lo cual conduce a la igualdad de las áreas. Este comportamiento sólo es observable en la forma teórica de la ecuación (3) puesto que se trata de una ecuación cúbica, ya que experimentalmente la isoterma arroja un comportamiento lineal entre los puntos 1 y 5. En la trayectoria del punto 2 al 4 de la gráfica. 1 se encuentra la curva espinodal que corresponde a una zona de transición inestable ya que su pendiente es positiva.

2.6 Sobre la primera derivada

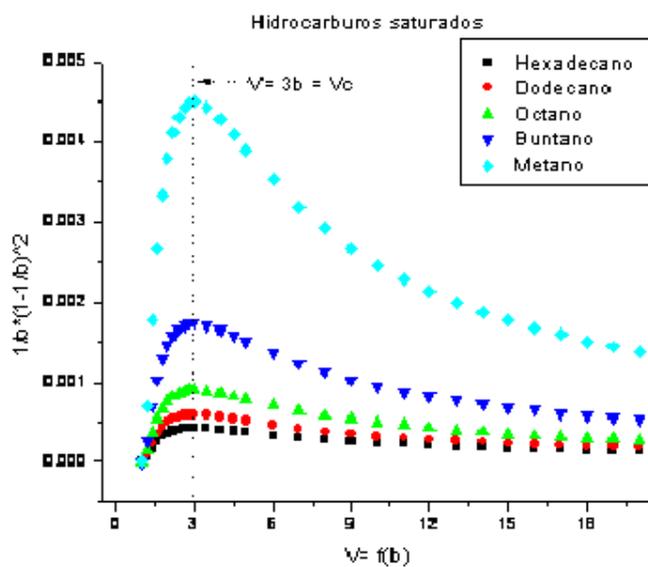
El propósito de esta investigación llevó a analizar la primera derivada de la ecuación de van der Waals descrita por la ecuación (8) considerando a \bar{V} como una función de b donde $\bar{V} = f(b) = cb$, al igualar a cero y graficar la función se obtiene, de manera general, el siguiente comportamiento:



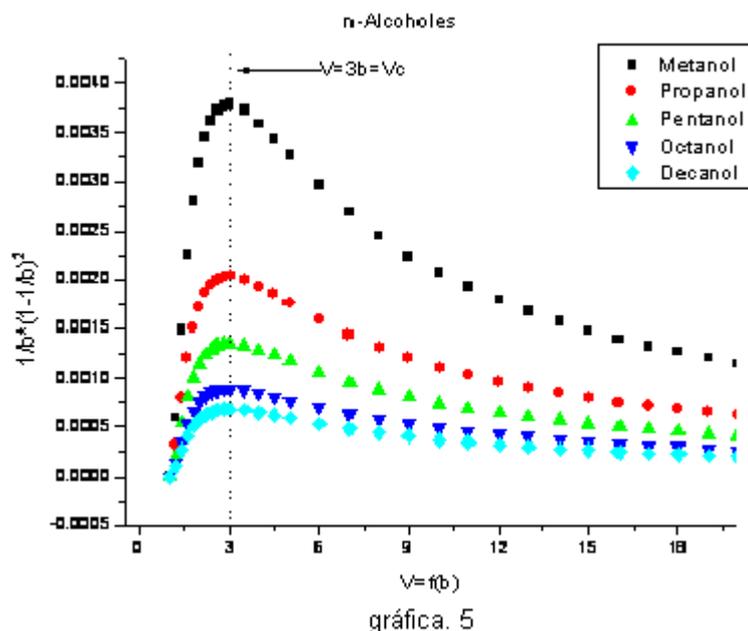
gráfica. 3

A partir del análisis de la gráfica. 3 se observa que si se realiza un corte a cualquier temperatura dada, éste cruza dos puntos en la curva, los cuales representan el máximo y el mínimo descrito por la isoterma de van der Waals (gráfica. 2) conocidos como estados metaestables de vapor subenfriado y líquido sobrecalentado, éstos delimitan la zona de estabilidad de los fluidos. Y conforme se aproximan al valor crítico se acercan entre si hasta que comulgan generando un máximo descrito por la primera derivada. El máximo de la función se localiza cuando el volumen equivale a tres veces la constante b, con lo que se confirma, de manera clara, la utilidad de trabajar con la primera derivada.

Para abundar, se trabajó con la familia de hidrocarburos saturados y la de n-alcoholes con resultados muy reveladores. Claramente, el comportamiento se ajusta a la predicción de la forma general, pero conforme se aumenta el número de carbonos la escala, o lo pronunciado de la curva, se reduce alejándose del comportamiento general por parte de dichos componentes. Este hallazgo se puede apreciar en las siguientes gráficas.



gráfica. 4



Tanto los hidrocarburos saturados como los n- alcoholes, describen un punto de inflexión apreciable (gráficas. 4 y 5) en el volumen crítico de la isoterma de van der Waals. Al ir aumentando el número de carbonos, la escala que describe el comportamiento general de la primera derivada disminuye debido a que, a mayor tamaño, nos alejamos más de la idealidad de la sustancia.

Este ejercicio resulta valioso para el lector, debido a que confirma de manera sencilla, la gran cantidad de información que podemos obtener de la ecuación cúbica de estado. Ya sea en su forma original o a través de una derivada.

2.5 El factor de compresibilidad de van der Waals

Una aplicación práctica de la teoría de los estados correspondientes es el factor de compresibilidad (Z) se define como la razón entre el volumen molar de un gas real y el correspondiente volumen de un gas ideal, de modo que para medir la desviación de la idealidad en el comportamiento de un gas real, se define al *factor de compresibilidad* o *factor de compresión* de un gas como una función que depende de la presión, del volumen y la temperatura, de la siguiente manera:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (22)$$

La ecuación (22) en un gas ideal Z es igual a uno a todas las temperaturas y presiones. El factor de compresibilidad representa la cercanía con el modelo ideal y se utiliza para comparar el comportamiento de un gas real con respecto al establecido por la ecuación de los gases ideales. Dependiendo de la presión los valores de Z pueden ser menores o mayores a uno. Si la presión es baja dominan las fuerzas intermoleculares atractivas, las cuales reducen el volumen con respecto al del gas ideal y Z será menor que uno. A presiones altas dominan las fuerzas repulsivas, las cuales expanden el gas con respecto al gas ideal y Z resulta ser mayor que uno.

Van der Waals utilizó el factor de compresibilidad evaluado en el punto crítico (Z_c) como una forma de validar la Teoría de los Estados Correspondientes.

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad (23)$$

Así predijo que Z_c estaría alrededor de tres octavos (0.37) para todas las sustancias, aunque posteriormente se demostró que para los gases nobles este factor es cercano a 0.29, para los isótopos de helio es mayor a 0.30, para los componentes orgánicos oscila entre valores menores al 0.29 como se observa en las Tablas 2, 3 y 4:

Gases nobles					
Compuesto	Fórmula	T _c	P _c	V _c	Z _c
		K	MPa	cm ³ /mol	
helio	He	5.19	0.227	57	0.30
argón	Ar	150.87	4.898	75	0.29
kriptón	Kr	209.41	5.51	91	0.29
xenón	Xe	289.77	5.841	118	0.29

Tabla.2 Z_c en los gases nobles (Datos obtenidos del CRC, 2007)

Alcanos					
Compuesto	No. C	Tc	Pc	Vc	Zc
		K	bar	cm ³ /mol	
metano	1	190.58	46.04	99.30	0.29
etano	2	305.42	48.80	147.90	0.28
propano	3	369.82	42.49	202.90	0.28
butano	4	425.18	37.97	254.90	0.27
pentano	5	550.00	38.80	327.00	0.28
hexano	6	507.43	30.12	369.90	0.26
heptano	7	540.26	27.36	431.9	0.26
octano	8	568.83	24.86	492.1	0.26
nonano	9	595.65	23.06	547.7	0.26
decano	10	618.45	21.23	603.1	0.25

Tabla.3 Zc en los Alcanos (Datos obtenidos del CRC, 2007)

Alcoholes					
Compuesto	No. C	Tc	Pc	Vc	Zc
		K	bar	cm ³ /mol	
metanol	1	512.58	80.96	117.80	0.27
etanol	2	516.25	63.84	166.90	0.25
n- propanol	3	536.71	51.70	218.50	0.25
n- butanol	4	562.93	44.13	274.50	0.26
1-penanol	5	552.00	38.80	327	0.27
1-hexanol	6	580.00	34.00	380.00	0.26
1-heptanol	7	631.90	31.50	435.2	0.26
1-octanol	8	652.50	28.60	490.0	0.27
1-nonanol	9	673.00	26.00	546.4	0.25
1-decanol	10	690	23.70	599.6	0.25

Tabla.4 Zc en los Alcoholes (Datos obtenidos del CRC, 2007)

En su lectura de agradecimiento por el premio Nobel, van der Waals lamentó sus resultados para verificar el *Principio de los Estados Correspondientes* tuviesen solo una validez aproximada. Sin embargo, esta aproximación de Zc permite describir las propiedades de los fluidos al conocer solo sus parámetros críticos. Se ha sugerido que para encontrar un valor universal de Zc debería incluirse un tercer parámetro dentro de la ecuación de estado y durante los últimos 25 años una gran cantidad de ecuaciones con 3 parámetros han sido propuestas por diversos investigadores con el fin de llenar esta desventaja, ya antes descrita (ver Tabla. 1) de la primera ecuación cúbica de estado.

Una de las ecuaciones de estado derivada de la de van der Waals, que resulta ser de las más versátiles e interesantes para estudiar los gases a presiones moderadas es la *ecuación virial*. La forma estándar de la ecuación expresa al factor de compresibilidad como una serie infinita del recíproco del volumen específico expresado de la siguiente manera:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} \quad (23)$$

Donde B(T) es el segundo coeficiente virial, que es una función positiva a altas temperaturas y es negativa a bajas temperaturas. La temperatura en la que B(T) cambia de signo, es llamada Temperatura de Boyle T_B porque es en este punto cuando cualquier gas, sea ideal o real, obedece a la Ley de Boyle, mencionada en el capítulo anterior.

En T_B los gases muestran un comportamiento ideal bajo un rango considerable de presiones. Van der Waals procuró expresarla en términos de las constantes críticas llegando a la relación:

$$T_B = 3.375T_c$$

Cabe destacar que, a partir de la propuesta de van der Waals surgieron una serie de aproximaciones empíricas para el cálculo de la Temperatura de Boyle. Una de ellas es la corrección propuesta por el italiano Alessandro Vetere que calcula la Temperatura de Boyle que considera la temperatura de ebullición para sustancias cuyo punto de ebullición sea menor o igual a 120 °K y la temperatura crítica para sustancias cuyo punto de ebullición es mayor a 120 ° K.

Sustancias con $P_{eb} \leq 120$ $T_B = 110 + 2T_b$	Sustancias con $P_{eb} > 120$ $T_B = 110 + 2T_c$
--	---

Donde T_b es la temperatura de ebullición y T_c es la temperatura crítica en °K.

Al comparar los resultados obtenidos por la corrección de Vetere con los de van der Waals para calcular la Temperatura de Boyle se observa lo siguiente:

Compuesto	Tc	Tb	A	B	TB (Vetere)	TB 1 (vdw)	TB2 (vdw)
	°K	°K	atm L ² /mol ²	L/mol	°K	°K	°K
metano	190.56	111.6	9.35	0.1226	491.12	928.92	643.14
etano	305.32	184	5.49	0.0638	478.00	1048.51	1030.46
propano	369.83	231.1	9.27	0.0905	572.20	1247.90	1248.18
butano	425.12	272.6	14.47	0.1226	655.20	1438.16	1434.78
pentano	469.7	308	19.01	0.1449	726.00	1598.64	1585.24
hexano	507.6	342	24.39	0.1735	794.00	1712.92	1713.15
heptano	540.2	371.58	30.65	0.2049	853.16	1823.15	1823.18
octano	568.7	399	37.38	0.2374	908.00	1919.08	1919.36
nonano	594.6	424	0.00	---	958.00	---	2006.78
decano	598.9	446.9	52.05	0.3043	1003.80	2084.50	2021.29

Tabla.4 TB en los Alcanos (Datos de Tc obtenidos del CRC, 2007 y datos de las constantes a y b obtenidos de vaxasoftware)

En la (Figura 10.) se comparan de los valores de la Temperatura de Boyle obtenida por la aproximación de Vetere y por la de van der Waals.

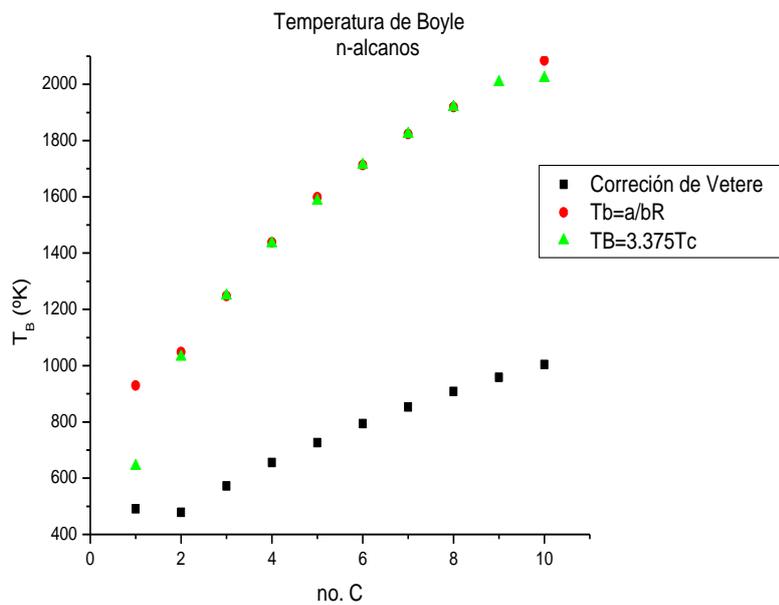


Figura 10. Temperatura de Boyle contra el número de carbonos en la familia de los Alcanos (Datos obtenidos de la Tabla. 4)

2.6 Periodicidad de la ecuación de van der Waals para las constantes a y b

Una vez aclarado el origen de la ecuación (3) se puede analizar la periodicidad que presenta. Usando las constantes críticas en una familia de compuestos se aprecia, un comportamiento lineal cuya pendiente describe la contribución energética asociada a cada grupo CH_2 , mientras que su ordenada indica la familia a la que nos referimos. Con el propósito de obtener un resultado como el descrito en el párrafo anterior se procedió a comparar las constantes críticas de diferentes sustancias que representan a las familias de los alcanos y los n- alcoholes.

Aquí, trabajando a una temperatura constante de 297.15 °K la constante b obtenida mediante la ecuación (8), que representa la interacción por el tamaño de las moléculas, presenta un comportamiento lineal de acuerdo con lo esperado.

Cabe mencionar que el metano presenta propiedades que rompen con la linealidad esperada. Como señalan Jackson y Gubbins en su trabajo sobre familias de alcanos, la presión y temperatura críticas para el metano son menores que para el etano, alterando la tendencia descendente de la presión crítica y la ascendente de la temperatura crítica conforme aumenta el número de carbonos para la familia de los n-alcanos. Este comportamiento disímil del metano se puede atribuir al hecho de que la diferencia entre los puntos críticos del etano y el metano es mayor que la que hay entre cualquier otro par consecutivo de alcanos. Sin embargo, el comportamiento del volumen crítico no presenta esa variación.

Según se aprecia a continuación (Figura 11.) existe una relación periódica con respecto al efecto de repulsión entre las moléculas. Al tener mayor tamaño, mayores son las fuerzas de repulsión.

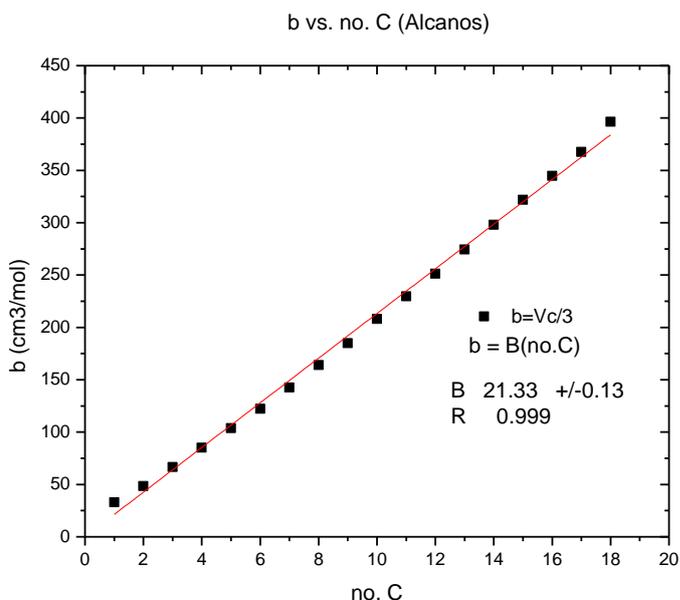


Figura 11. Constante b contra el número de carbonos en la familia de los Alcanos (Datos obtenidos del CRC, 2007)

De igual forma, continuando en la misma temperatura que en el caso anterior, al comparar la constante b con el volumen molar (V_m) experimental, a 297.15 °K, de diferentes alcanos se obtiene una relación lineal entre valores teóricos y experimentales (Figuras 12 y 13.)

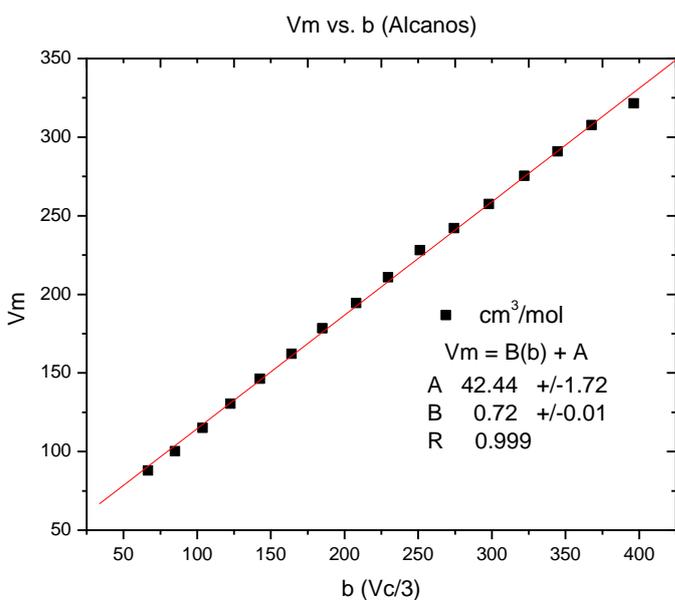


Figura 12. Volumen Molar contra la constante b en la familia de los Alcanos (Datos obtenidos del CRC, 2007)

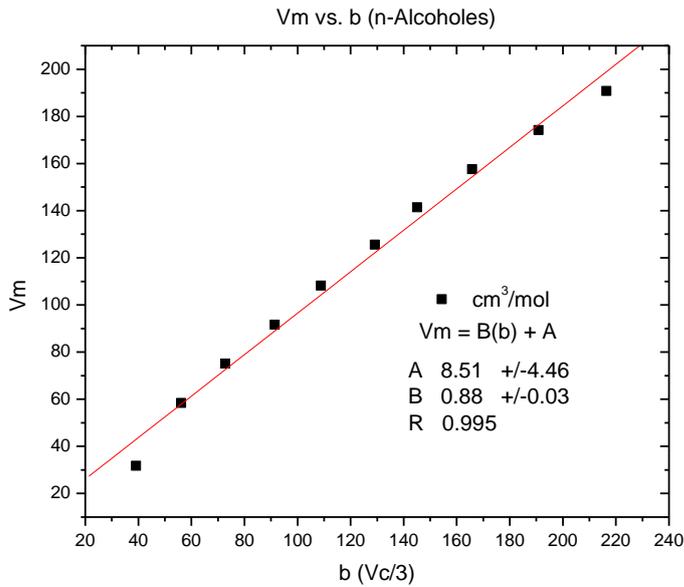


Figura 13. Volumen Molar contra la constante b en la familia de los Alcoholes (Datos obtenidos del CRC, 2007)

La ecuación (14) corresponde a un polinomio de segundo grado, la no linealidad es debido a las fuerzas de dispersión de London⁴ que actúan sobre la sustancia (Figura 14.) por lo que adquiere la siguiente representación de la gráfica:

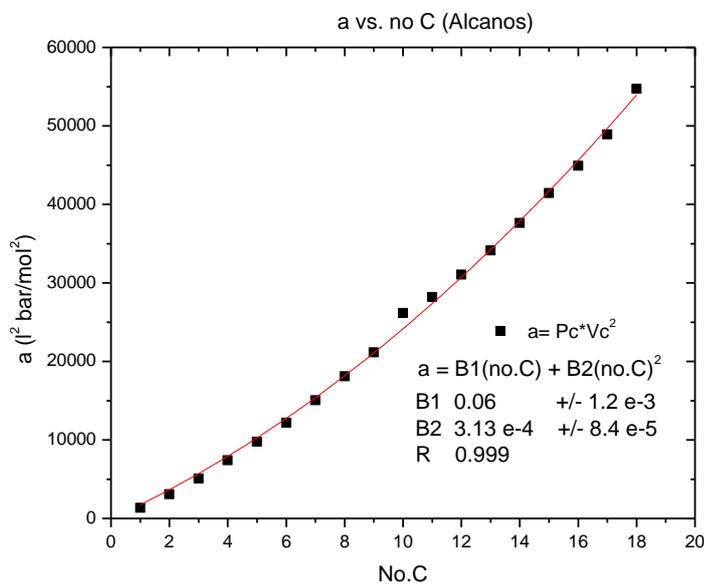


Figura 14. Constante a contra el número de carbonos en la familia de los Alcanos (Datos obtenidos del CRC, 2007)

⁴ Las fuerzas de dispersión de London, descubiertas por Fritz London en 1930, establecen que en moléculas no polares tienen la capacidad de crear dipolos instantáneos; dipolos que son directamente proporcionales al tamaño de la molécula.

La constante a es proporcional a la energía de vaporización del líquido y describe la influencia de las fuerzas intermoleculares (fuerzas de atracción entre las moléculas) del fluido; son las así llamadas Fuerzas de van der Waals.

Los conceptos desarrollados por van der Waals sobre la separación de las fuerzas de repulsión provocado por el tamaño molecular de las fuerzas de cohesión debidas a la atracción molecular continúan como base para muchas teorías que se centran en la predicción de las propiedades de los fluidos y son el punto de partida para muchos modelos computacionales estadísticos que se utilizan hoy en día para describir y explicar el comportamiento de estas sustancias.

2.7 Tensión superficial de van der Waals

La *tensión superficial* (σ) es el trabajo necesario para transportar moléculas hacia la superficie de un líquido. A mayores interacciones intermoleculares del líquido, mayor es el trabajo necesario para trasladar las moléculas del seno del líquido a la superficie, por lo que el valor de σ también es mayor. De ahí que la tensión superficial tenga unidades de trabajo (o energía) por unidades de área y sea también un parámetro cohesivo de las fuerzas intermoleculares.

Cuando la temperatura de un líquido en equilibrio con su vapor aumenta, las dos fases se tornan más parecidas entre si hasta que en T_c la diferencia desaparece y σ debe ser cero. Van der Waals reprodujo el comportamiento de la tensión superficial como función de la temperatura $\sigma(T)$ mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = A \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (24)$$

Donde A es una constante experimental para cada sustancia, T es la temperatura absoluta, T_c es la temperatura crítica de cada sustancia y n es el exponente crítico para la tensión superficial que corresponde a once novenos (1.222); vigente con los trabajos de mejor calidad a la fecha. Para estimar la precisión del exponente, se compararon los resultados de van der Waals con resultados experimentales sobre la tensión superficial de

distintas sustancias orgánicas pertenecientes a diferentes familias de compuestos orgánicos e inorgánicos (Tabla 5)

Compuesto	Fórmula	A	Tc (°K)	n	n (vderw)
Difluoro de metano	CH ₂ F ₂	70.182	35.60	12233	1.2222
Metanol	CH ₄ O	68.329	512.58	1.2222	
Metil mercaptano	CH ₄ S	81.867	469.95	1.2261	
Etilen glicol	C ₂ H ₆ O ₂	106.491	645.00	1.2222	
Monoetanol amina	C ₂ H ₇ NO	108.495	638.00	1.2222	
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	65.93	508.31	1.2222	
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	124.793	723.00	1.2222	
Bisulfuro dietílico	C ₄ H ₁₀ S ₂	65.50	642.00	1.2225	
3- metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	71.275	615.00	1.2222	
2-pentanona	C ₅ H ₁₀ O	61.823	561.08	1.2222	
m-difluorbenceno	C ₆ H ₄ F ₂	65.280	552.94	1.2222	
Metil ciclopentano	C ₆ H ₁₀	50.547	541.99	1.2222	
2, 4, 6 trinitrotolueno	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	95.740	795.00	1.2222	
Cicloctano	C ₈ H ₁₆	62.374	647.20	1.2222	
Azuleno	C ₁₀ H ₈	7.032	773.48	1.2222	
1-ciclohexil nonano	C ₁₅ H ₃₀	54.414	737.79	1.2222	
1- fenil pentadecano	C ₂₁ H ₃₆	56.257	800	1.2222	

Tabla.5 Exponente crítico de van der Waals contra el exponente crítico experimental para diferentes compuestos orgánicos

(Datos obtenidos del Chemical Properties Handbook, 2007)

Como se puede observar en la Tabla.5, el factor exponencial que propuso es capaz de predecir de manera cercana la tensión superficial real de hidrocarburos de distinto peso, tamaño y familia. Esta tabla es solo un pequeño extracto de una recopilación cercana a mil trescientos sesenta datos donde, de manera general, la predicción de van der Waals se cumple en la mayoría de los casos.

Las Figuras 15 y 16. muestran el comportamiento de la tensión superficial de dos familias orgánicas con las que se ha trabajado a lo largo de esta investigación: los Alcanos y los Alquenos.

Ambas figuras tienen un comportamiento de una ecuación de segundo grado con pendiente positiva, donde la tensión superficial disminuye en su diferencial entre un compuesto y otro con forme más larga es la cadena de carbonos de la sustancia.

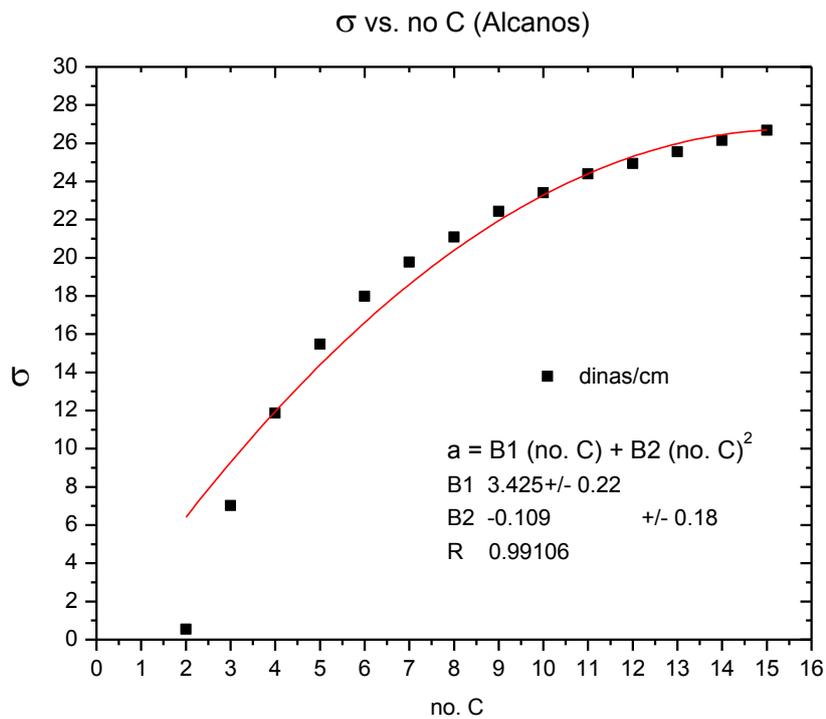


Figura 15. Tensión Superficial contra el número de carbonos en la familia de los Alcanos (Datos obtenidos del CPH, 1999)

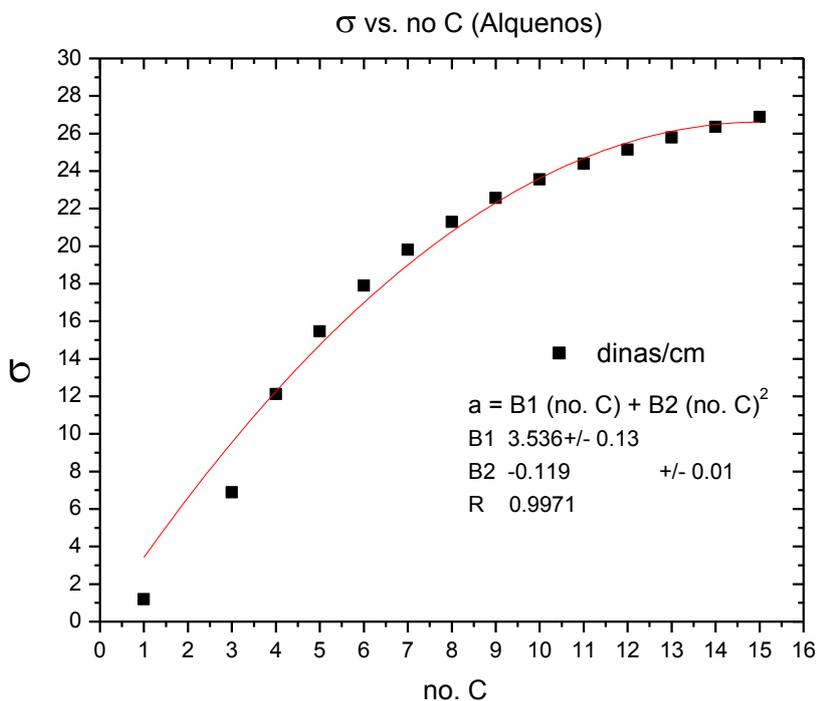


Figura 16. Tensión Superficial contra el número de carbonos en la familia de los Alquenos (Datos obtenidos del CPH, 1999)

2.8 Reglas de mezclado de van der Waals

Uno de los objetivos más importantes del trabajo de van der Waals era lograr la descripción acertada del equilibrio líquido- vapor no solo en los componentes puros sino también en las mezclas. En este terreno, dicho cálculo es altamente sensible a la elección de las reglas de mezclado, en particular a la del parámetro a . Debido a esto, van der Waals intentó establecer lo que pudieran ser reglas óptimas para la obtención de dichos parámetros. Las reglas de mezclado clásicas (o reglas de mezclado de van der Waals) son:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \dots (25)$$

$$b = \sum x_i b_i \dots (26)$$

Donde a es el valor del parámetro de fuerza en la mezcla y a_{ij} representan el parámetro de interacción entre las especies i y j ; el parámetro b se relaciona directamente con la media aritmética del volumen de las moléculas. La regla clásica para las mezclas, considera solo una interacción binaria y establece que el término a_{ij} es independiente de la composición y de esta manera logra la correlación de datos de equilibrio líquido- vapor para las mezclas de hidrocarburos, pero es incapaz de hacerlo para sistemas compuestos por sustancias polares o líquidos asociados. A pesar de esto, es la regla de mezclado más ampliamente usada debido a que resulta ser simple, no varía y es simétrica.

Durante los últimos 30 años, se han hecho numerosos esfuerzos para extender la aplicación de diferentes ecuaciones de estado derivadas de la de van der Waals con el fin de obtener una representación precisa de equilibrio de fases en que pueda aplicarse a la mayor cantidad de casos posibles, incluyendo mezclas altamente polares, asociaciones de mezclas y otros sistemas complejos.

Las diferentes aproximaciones incluyen el uso de parámetros de interacciones múltiples en las reglas de mezclado cuadráticas en las que el término a_{ij} es función de la composición, la introducción del concepto de composición local, la conexión entre los modelos de exceso de energía libre de Gibbs, la ecuación cúbica de estado y el uso de reglas de mezclado no cuadráticas.

Al respecto vale la pena mencionar algunas ecuaciones cúbicas de estado generales que Valderrama recomienda para el análisis de diferentes tipos de propiedades de fluidos puros, así como para mezcla líquido- vapor:

Propiedad	Comentarios	Ecuación recomendada
Volumen de gas a presiones moderadas y altas	Casi todas las ECE (Ecuaciones Cúbicas de Estado) con dos o tres parámetros	SRK (Soave Redlich & Kwong), PR(Peng and Robinson), PTV (Patel-Teja-Valderrama)
Volumen de gas a baja temperatura y presiones moderadas y altas	Casi todas las ECE con dos o tres parámetros, las ecuaciones de tres parámetros parecen ajustar mejor	SRK, PR
Volumen de vapor saturado	La mayoría de las ECE	SRK, PR, PVT
Volumen de líquidos saturados para fluidos no polares	Ecuaciones de tres parámetros	PTV, PT (Patel-Teja); deben preferirse correlaciones empíricas
Volumen de líquidos saturados para fluidos polares	Ecuaciones de dos o tres parámetros ajustados para fluidos polares	PT ;deben preferirse correlaciones empíricas
Volumen líquido comprimido	Ninguna ECE	Deben utilizarse correlaciones empíricas o ecuaciones de estado específicas para cada fluido.
Volumen cerca del punto crítico	La mayoría de las ECE fallan en esta región, pero deben preferirse las de tres parámetros	PTV u otras ECE ajustadas cerca del punto crítico
Presión de vapor para fluidos no polares	Cualquier ECE, aunque aquellos donde $a(T)$ dan mejores resultados	SRK, PR, PVT, de preferencia $a(T)$ con parámetros específicos para fluidos polares.
Presión de vapor para fluidos polares	La mayoría de las ECE, deben preferirse aquellas con parámetros específicos para fluidos polares	PR, PVT, con función compleja $a(T)$
Presión de vapor asociada con la entalpía y entropía de líquidos	Ninguna ECE	Deben preferirse ecuaciones específicas, polinomiales
Entalpía y entropía de gases a presión baja	La mayoría de las ECE, deben preferirse aquellas con parámetros específicos para fluidos polares	SRK, PR, PVT, de preferencia $a(T)$ con parámetros específicos para fluidos polares.
Entalpía y entropía de gases a presiones moderadas y altas	La mayoría de las ECE, deben preferirse aquellas con parámetros específicos para fluidos polares	PR, PVT, con $a(T)$ con parámetros específicos.

Tabla.6 Recomendaciones de Ecuaciones Generales de Estado para calcular diversas propiedades de fluidos puros.

(Datos obtenidos de la tabla "Recommendations on Generalized Equations of State to Use for Several Pure- Fluid Properties" del artículo The State of Cubic Equations of State)⁵

⁵ Las ecuaciones de estado mencionadas en la Tabla. 6 pueden encontrarse en el ANEXO II

Tipo de mezcla	ECE	Regla de mezclado
Bajas presiones (<10 atm)		
No polar + No polar	SRK, PR, PTV	P&R WS
No polar + polar	SRK, PR, PTV	P&R WS
Polar + Polar	SRK, PR, PTV	WS
Mezclas asimétricas	SRK, PR, PTV	P&R MWS-1P
Soluciones poliméricas	SRK, PR,	HV, MWS-1P, ZM
Presiones moderadas y altas (<10 atm)		
No polar + No polar	SRK, PR	vdW-1 ó 2
No polar + polar	SRK, PR, PTV	vdW-1 ó 2
Polar + Polar	SRK, PR	vdW-2, P&R
Yacimiento de fluidos	SRK, PR, PTV	vdW-1 ó 2
Soluciones poliméricas	SRK, PR, SWP	WS, ZM
Con un componente súper crítico	PR, PTV	P&R, WS-2P, WS-3P

Tabla.7 Recomendaciones de Ecuaciones Generales de Estado y Reglas de Mezclado para diferentes tipos de mezclas líquido-vapor.

(Datos obtenidos de la tabla "Recommendations on Generalized EoS and Mixing Rules for Different types of Liquid- Vapor Mixtures" del artículo The State of Cubic Equations of State)⁶

Hay que aclarar, sin embargo, que estas reglas poseen un componente de empirismo e intuición; de hecho, en estudios comparativos sobre las reglas de mezclado para la predicción de propiedades termodinámicas, realizados por Kleiman y Solórzano, concluyen que no existen ventajas significativas en la comparación de ecuaciones con pocos parámetros en comparación con otras con mayor número de parámetros; por lo que la evaluación de la exactitud de las reglas de mezclado basar en su aplicación concreta.

2.9 Ley de los Diámetros Rectilíneos

Como ya se estudió en el apartado 2.2 *El Punto Crítico*, al formular la Teoría de los Estados Correspondientes van der Waals estableció el verdadero papel y significado del concepto del Punto Crítico. Así permitió no solo la definición nuevas variables reducidas,

⁶ Las ecuaciones para las reglas de mezclado mencionadas en la Tabla. 7 pueden encontrarse en el ANEXO III

sino que también planteó la posibilidad de una sola ecuación universal de estado como base para la estimación de diversas propiedades en compuestos diferentes.

Un requerimiento básico de este principio era la disponibilidad de datos experimentales para las tres constantes críticas, presión, temperatura y volumen. Dichos datos se obtenían hasta en entonces, a través de los métodos de Caignard de la Tour o la de Adrews, mencionados al inicio del capítulo.

Mientras la temperatura crítica experimental se obtenía de manera sencilla utilizando el vapor de líquidos puros en ebullición a presiones conocidas y para presión crítica solo se requería la garantía de la pureza del fluido en cuestión para un proceso relativamente simple; la determinación del volumen crítico o la densidad crítica de una sustancia se tornaban en un tema mucho más complicado debido a las peculiaridades naturales del punto crítico y, específicamente, a lo reducido de la curvatura de coexistencia, lo que llevaba a tener mediciones con gran sensibilidad en el volumen y que desencadenaba a su vez, variación en la presión y temperatura. Así pues, la determinación del volumen crítico era dependiente de la temperatura crítica, y era verificada experimentalmente con inexactitudes en el orden de 0.1 °C.

La búsqueda por un método alternativo para la determinación del volumen crítico se convirtió en una necesidad a finales del s. XIX. Una de las figuras más importantes de este campo fueron los franceses Louis Paul Cailletet, quién como ya se mencionó en el capítulo anterior consiguió la licuefacción del oxígeno convirtiéndose en el fundador de la química a altas presiones, y Émile Ovide Joseph Mathias.

Ambos investigadores, rechazaban la noción de la continuidad de estado y la indistinción de estados en condiciones supercríticas; mientras que abrazaban la teoría de diferencias entre las moléculas líquido y vapor y la explicación del fenómeno crítico como la disolución de líquido en su vapor en el punto crítico.

En 1886 iniciaron sus investigaciones acerca de las densidades de gases licuados y sus vapores saturados. Su interés principal era la posibilidad de estudiar el principio de los estados correspondientes y sus derivaciones, dando como resultado la publicación de la Ley de los Diámetros Rectilíneos, la cual establece: “La media de las densidades de

cualquier sustancia en el estado líquido y en el de vapor saturado, a la misma temperatura, es una función lineal de la temperatura” y se representa como:

$$\frac{D_L + D_V}{2} = D_0 + \alpha T \quad (27)$$

Donde D_L y D_V son la densidad del líquido y el vapor saturado respectivamente, D_0 es la densidad media, T es la temperatura en grados Celsius y α es el coeficiente angular de los diámetros de las diferentes sustancias, el cual debe ser directamente proporcional a su densidad crítica, e inversamente proporcional a la temperatura absoluta crítica de esa sustancia. Por lo que α se define como:

$$\alpha = \frac{kT_c}{D_c} \quad (28)$$

Donde k es una constante y T_c y D_c son la temperatura y densidad crítica de la sustancia.

El químico británico Sidney Young retomó la ecuación de estado de van der Waals para buscar la relación entre diferentes compuestos a valores iguales de variables reducidas. Su búsqueda involucraba gran cantidad de datos experimentales, incluyéndolas constantes críticas de los compuestos considerados.

Young, decidió retomar el método de Cailletet y Mathias para verificar su eficacia. El primer parámetro de estudio fue la relación entre la densidad real contra la teórica para un gas ideal, ambas evaluadas en el punto crítico. Mathias, Young y el químico suizo Philippe A. Guye concluyeron por separado que un requisito para el cumplimiento de la ecuación de van der Waals en sustancias normales era que, la relación antes mencionada debería ser estrictamente constante. El valor de esta constante podía servir como un criterio de evaluación del grado de complejidad de las moléculas.

Sobre este tema, van der Waals propuso que el volumen de las moléculas b era igual a cuatro veces el volumen real ocupado por una molécula esférica en condiciones normales de presión y temperatura. Concluyó entonces, que el valor de la constante mencionada en el párrafo anterior debía ser de $8/3$ ó 2.6.

Young corrigió la aproximación de van der Waals al retomar la propuesta del físico alemán Oskar Emil Mayer, quién dijo que la relación entre la constante b de la ecuación de van der Waals y el volumen real ocupado por las moléculas se encontraba al multiplicar el factor anterior por la raíz de dos ($4\sqrt{2}$), lo que arroja una relación de 3.77

Relación de van der Waals

$$\left(\frac{D_c}{D_c'}\right) = \frac{3}{8} = 2.6 \quad (29)$$

Relación de O. E. Mayer

$$\left(\frac{D_c}{D_c'}\right) = 3.77 \quad (30)$$

Compuesto	Fórmula	D _c /D _c ' (vdw)	D _c /D _c ' (Mayer)	D _c /D _c ' (exp)
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	2.6	3.77	3.674
Hexametileno	C ₆ H ₁₂			3.706
Pentano	C ₅ H ₁₂			3.763
Yodo-benceno	C ₆ H ₅ I			3.770
Formiato de propilo	C ₄ H ₈ O ₂			3.868

Tabla.8 Predicción de van der Waals para la Ley de los Diámetros Rectilíneos
(Datos obtenidos de la tabla "Mathias and the critical density" del artículo
On the Law of Cailletet and Mathias and the Critical Density)

Mathias continuo buscando, aunque sin éxito, un parámetro para la generalización del parámetro a , correlacionándolo con diferentes variables bajo el principio de los estados correspondientes. La evidencia experimental de las variaciones con éste parámetro lo llevaron a concluir la no universalidad de este principio. Lo cual puede interpretarse, históricamente hablando, como una de las primeras sugerencias sobre la necesidad de agregar más parámetros a la ecuación de estado de van der Waals.

Así, la Ley de los Diámetros Rectilíneos es un caso de estudio interesante de las propiedades termodinámicas volumétricas de las sustancias. Este modelo empírico caracterizado por su "hermosa simplicidad" (como lo definió Mathias), aún tiene validez, no solo por su exactitud comparada con otros métodos más modernos para la estimación de densidades críticas, sino por la cantidad de aplicaciones que se le han añadido a las establecidas originalmente.

Conclusiones

A través de este recorrido histórico, es posible ubicar los antecedentes científicos y económicos que dieron lugar al desarrollo de las investigaciones de van de Waals. Sus varias contribuciones han tenido tremendas repercusiones en el estudio de la física de los fluidos y áreas afines. Su ecuación de estado fue el primer modelo que incorporaba la transición líquido gas y los fenómenos críticos. Sus contribuciones en el tratamiento de mezclas binarias y el principio de los estados correspondientes son descubrimientos trascendentales que lo llevaron a recibir el Premio Nobel de Física en 1910.

A pesar de que los conceptos moleculares de sus investigaciones no eran rigurosos y su ecuación tenía deficiencias reconocidas por él mismo; llegaron en un tiempo crucial del desarrollo tecnológico y científico de la humanidad. Van der Waals se enfrentó con los científicos de su época que consideraban que una sustancia líquida era diferente a su vapor, que había algunos gases que no podían ser convertidos en líquidos, que las moléculas en la fase gas no ocupaban espacio y que además no interactuaban entre ellas. Sus investigaciones mostraron que las moléculas existían, que eran las mismas en la fase líquida y gas pero que se comportaban diferentes debido a las fuerzas de interacción y además, demostró que el tamaño de las moléculas si era importante. Al final de su Tesis resumió su trabajo diciendo *“He tratado de encontrar un camino a través de este campo desconocido; en algunas partes no tiene firmeza y es un camino sólido, en otros puede ser un angosto sendero, e incluso no puede evitar dar algún salto ocasional; pero aun así he traído los problemas ante los ojos de los científicos. Ya que estábamos, hasta recientemente en total ignorancia, cada sugerencia es útil, aunque dejemos algunas ideas imperfectas en lugar de una teoría perfeccionada, como vimos en el ejemplo de trabajo de James Thomson, las dos constantes que aparecen en la teoría tienen un significado físico real, específicamente aquel del volumen y la atracción molecular, y nadie puede negar que esta teoría influenciará el futuro en este campo”* (Valderrama, 2010)

Suman ya más de cien años desde la aparición de la primera ecuación cúbica de estado, la cual ha sido el punto de partida para el desarrollo de muchas otras ecuaciones de este tipo. Y a pesar de que las ecuaciones cúbicas de estado aún no pueden dar resultados exactos para todas las propiedades volumétricas, termodinámicas y de equilibrio de fases para todo tipo de fluidos y mezclas; si pueden ser ajustadas en diferentes formas para encontrar resultados aceptables para la mayoría de sus aplicaciones prácticas. Por lo que no es descabellado retomar a Valderrama y decir que las propuestas de van der Waals llegaron para quedarse por un largo tiempo.

Entonces podemos concluir, como resultado de esta investigación, que la habilidad de la primera ecuación cúbica de estado para describir una serie de fenómenos desconocidos en su época y las teorías deducidas a partir de ella que se retoman en este trabajo, son sin duda las contribuciones más destacadas de su trabajo científico, además de que hasta el día de hoy, continúan siendo material de estudio. Existe en el área de la fisicoquímica de los fluidos un antes y después de van der Waals, con consecuencias que escapan al mucho de las ciencias puras y se traducen en avances científicos que cambiaron la forma de vida del mundo moderno.

Bibliografía

- Adamson, Arthur W., *Química física*, Barcelona, España: Editorial Reverté, 1979.
- Bonilla, B. y Herrera, J.N, *revisando la ecuación de van der Waals*, Revista Mexicana de Física, E 52 (1) 65-77, 2005
- Castellan, G., *Fisicoquímica*, México: Pearson Educación, 1988.
- Coriat, B., *El taller y el cronómetro. Ensayo sobre el taylorismo, el fordismo y la producción en masa*, Madrid, Siglo XXI, 1993
- Denbigh, K., *The principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge, UK: Cambridge University 1971.
- Duque Vega P. R., Gracia-Fadrique Jesus, *Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado*, Educación Química, 2015
- Guggenheim E. A., *The Principle of Corresponding States*, The Journal of Chemical Physics, 1945
- Hildebrand, J.H. *An introduction to the molecular kinetic theory*, London, Chapman and Hall LTD, 1963.
- Hobswan, E. J., *Las Revoluciones Burguesas (I)*, México D.F., Ediciones Quinto Sol, S.A., sf.
- Jackson G. y Gubbins K. E. *Mixture of associating spherical and chain molecules*, Pure & Appl. Chem., 61(6) 1021-1026,1989.
- "Joseph Louis Gay-Lusac (1778–1850)—Physicist and Fire Balloonist". *JAMA* **187**: 771. 1964
- Kipnis, A. Ya; *Van der Waals and Molecular Science*, USA, Oxford University Press, 1996.
- Kleiman N., Barragán F. y Bazúa E., *Estudio comparativo de la predicción de propiedades termodinámicas polares con modelos recientes de ecuaciones de estado cúbicas*, Revista Mexicana de Ingeniería Química, 2002.
- Levelt, J., *How Fluids Unmix. Discoveries by the School of Van derWaals and Kamerlingh Onnes*, Amsterdam, Netherlands: KNAW, 2002.
- Levine I., *Fisicoquímica. Vol. I* Barcelona, España: McGraw-Hill, 2004.
- Lide David R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2007.

- Marron, Samuel H. y Prutton Carl F., *Principles of Physical Chemistry*, New York, USA: Macmillan, 1969.
- Mendelssohn, Kurt, *La búsqueda del cero absoluto*, Madrid, España: Ediciones Guadarrama S.L., 1985.
- Mommsen, Wolfan J., *La época del Imperialismo: Europa 1885-1918*, México D.F., Editorial Romont, S. A., 1983.
- Moon, John F., *Rudolf Diesel and the Diesel Engine (Pioneers of Science & Discovery S.)*, Editorial Priory P., 1974.
- Papanelopoulou, Faidra, *Louis Cailletet: The liquefaction of oxygen and the emergence of low-temperature research*, Note Rec. R. Soc, 2013.
- Prausnitz, John M., *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, Madrid, España: Prentice Hall, 2000.
- Reid-Acherman, S., *The History of the Rectilinear Diameter Law*, *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 9, 2003-2010, 2010.
- Rowlinson, J.S., *Cohesion. A scientific history of intermolecular forces*, Cambridge UK: Cambridge University Press, 2002
- Rowlinson, J.S., *The Maxwell-Boltzmann distribution*, *Molecular Physics* 103 (1-2) 2005.
- Solórzano-Zavala M., Barragán-Aroche, F. y Bazúa, E.R., *Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria*, *Fluid Phase Equilibria*, 1996.
- Rowlinson, J.S., *Transition of J.D. van der Waals "The Thermodynamic Theory of Capillarity Under The Hypothesis of a Continuous Variation of Density*, *Journal of Statistical Physics*, 1979
- Valderrama, José O., *El legado de van der Waals: Su tesis a cien años del Premio Nobel*, *Información Tecnológica*, 2010.
- Valderrama, José O., *El legado de van der Waals y su Conferencia Nobel*, La Serena, Chile: Editorial de la Serena, 2010.
- Valderrama, José O., *The State of Cubic Equations of State*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003
- Van der Waals, J. D. *The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density*, *Journal of Statistical Physics*, 1979.
- Weissberger, A., *Organic Solvents. Vol II*, New York, USA: Wiley- Interscience Publication, 1986.
- Wisniak, J. *Historical Development of the Vapor Pressure Equation from Dalton Antoine*, *Journal of Phase Equilibria*, 2001
- Yaws, C.L., *Chemical Properties Handbook*, Chapter 9: Surface Tension. *Chemical Properties Handbook*, (Pp 212- 238) New York, USA: 1999.

- Young S., On the Law of Caillete and Mathias and the Critical Density, *Proc. Phys. Soc.* London 17 480, 1899. Una versión electrónica fue consultada por última vez en noviembre 4 de 2011 en la URL: <http://iopscience.iop.org/1478-7814/17/1/331>.
- MLA style: *A Brief History of the Study of Gas Chemistry*. Una versión electrónica fue consultada por última vez en junio 11 de 2015 en la http://mattson.creighton.edu/GasWebDocuments/History_Gas_Chemistry.pdf
- MLA style: *J. D. van der Waals - Biography*. Nobelprize.org. Consultado por última vez en agosto, 16, 2011 en la URL http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1910/waals-bio.html Prausnitz
- MLA style: *Pierre Simon Laplace (1749-1827)*. A Short Account of the History of Mathematics. Consultado por última vez en julio, 16, 2015 en la URL http://www.maths.tcd.ie/pub/HistMath/People/Laplace/RouseBall/RB_Laplace.html
- MLA style: *Robert Boyle*. Una versión electrónica fue consultada por última vez en junio 24 de 2015 en la <http://plato.stanford.edu/entries/boyle/index.html#note-51>

Anexo I: Artículo “Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado”- Paola R. Duque Vega y Jesus Gracia-Fadrique

Educación Química (2015) 26, 187-194



educación
Química

www.educacionquimica.info



PROFESORES AL DÍA

Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado



Paola R. Duque Vega* y Jesus Gracia-Fadrique

Laboratorio de Superficies, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., México

Recibido el 9 de junio de 2014; aceptado el 28 de enero de 2015

Disponible en Internet el 7 de julio de 2015

PALABRAS CLAVE

Estudio de los gases;
Contexto histórico;
Ecuación cúbica de estado;
van der Waals;
Teoría de los estados correspondientes;
Tensión superficial;
Punto crítico;
Periodicidad

Resumen El presente artículo analiza las aportaciones de van der Waals al estudio de los gases, en el contexto histórico de su época. Se consideran algunos antecedentes científicos y tecnológicos paralelos, a fin de que el lector pueda apreciar el papel que tuvo el estudio de los gases en el desarrollo de la primera y la segunda revolución industrial. La aportación de van der Waals no solo es la ecuación cúbica de estado, máximo de su tesis doctoral, sino que también incursiona en la teoría de estados correspondientes y en el comportamiento de la tensión superficial en las vecindades del punto crítico. Se concluye que el exponente reportado por van der Waals en tensión superficial continua vigente y que la periodicidad de las constantes de la ecuación cúbica propuesta, muestra un panorama novedoso, donde los volúmenes molares a temperatura ambiente resultan cercanos a la constante volumétrica y la constante atractiva aumenta con la masa molecular.

Derechos Reservados © 2015 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la Licencia Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0.

KEYWORDS

Gas study;
Historical context;
State cubic equation;
van der Waals;
Correspondent state theory;
Surface tenstion;
Critical point;
Periodicity

Van der Waals, more than a cubic equation of state

Abstract The present paper analyzes van der Waals's contributions to the study of gases in his historical context. Is under consideration some parallel scientific and technological background, so the reader can notice the role that the study of gases played in the development of the first and the second industrial revolutions. Van der Waals' contributions go beyond his cubic state equation- high light of his doctoral thesis-, he also goes into the correspondent state theory and the surface tension behavior near the critical point. It is concluded that the exponent reported by van der Waals for surface tension remains current and that the proposed periodicity for cubic equation constants shows an innovative panorama, where the molar volumes, at environmental

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: polita.duque@gmail.com (P.R. Duque Vega).

La revisión por pares es responsabilidad de la Universidad Nacional Autónoma de México.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.eq.2015.05.003>

0187-893X/Derechos Reservados © 2015 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la Licencia Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0.

temperature, are close to the volumetric constant and the attractive constant increases with the molecular mass.

All Rights Reserved © 2015 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. This is an open access item distributed under the Creative Commons CC License BY-NC-ND 4.0.

Un evento que mereció la atención de la comunidad científica en el 2010, fue el centenario del premio Nobel de Física otorgado a *Johannes Diderik van der Waals*. Doctorado en física y matemáticas por la Universidad de Leiden, Holanda, fue galardonado por la ecuación de estado cuya sustentación se presentó en su examen doctoral en 1873 en relación al comportamiento de los fluidos tanto en estado líquido, como en vapor y gas (MLA, 2011). La ecuación aparece por primera vez en 1881 en «*Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofstoestand*» (Sobre la continuidad de los estados líquido y gaseoso) (Hildebrand, 1963, pp. 50-53) La tesis se publicó en la revista *Nature*, en 1873 y J.C Maxwell quien revisó el artículo cuestionando las implicaciones que tendría el trabajo de van der Waals al asumir que la temperatura de una sustancia puede ser medida, para cualquier caso, tomando en cuenta la energía cinética de las moléculas de manera individual (Valderrama, 2010). Años después J.J. Thomson apuntó que el éxito de la ecuación de estado de van der Waals era, en sí misma, una evidencia de la validez de relacionar la temperatura con la energía cinética (Rowlinson, 2005). Posterior a la postulación de la ecuación de estado, en 1880, van der Waals formuló la «Ley de los estados correspondientes», en su tratado «Teoría de las soluciones binarias» relacionó la ecuación de estado con la segunda ley de la termodinámica, con lo que logró una representación gráfica en la forma de una superficie (Levelt, 2002, pp. 181-239). A poco más de 100 años, el modelo de van der Waals continúa como tema introductorio para explicar cualitativamente el comportamiento de las fases fluidas.

Los gases antes de van der Waals

Durante la segunda mitad del siglo XVIII, el científico británico Robert Boyle, con base en sus experimentos sobre la «elasticidad del aire», propuso una relación entre presión y volumen al establecer que a temperatura constante, la presión y el volumen de un gas son inversamente proporcionales; relación que recibe el nombre de «Ley de Boyle». El interés entre la comunidad científica por el estudio de la zona de transición líquido/vapor aumentó considerablemente con la aparición de la máquina de vapor durante el siglo XVIII¹. A principios del siglo XIX el físico químico francés Joseph-Louis Gay-Lussac, postuló que la presión de un gas, con masa y volumen definidos, es directamente proporcional a la temperatura absoluta, lo cual daría lugar a la ley

¹ El uso de la máquina de vapor provocó el desarrollo de la tecnología y de la economía. La transformación de energía calorífica en energía cinética aplicada a la producción, gracias al uso del carbón y del acero, permitió aumentar el volumen de productos y disminuir el tiempo requerido en su fabricación. A este proceso que tuvo lugar en el siglo XVIII se le conoce como primera revolución industrial.

que lleva su nombre. Al reunir las propuestas de Boyle y Gay-Lussac resulta la ley del gas ideal que fue la primera ecuación de estado; primera relación capaz de describir el estado de agregación de un mol de una sustancia en particular al presentar una relación entre la presión (P), el volumen (V), la temperatura absoluta (T) reunidas en una constante molar de los gases (R)² (*Ibidem*, p. 29).

$$PV = RT \quad (1)$$

La isoterma P-V es la relación entre presión y volumen a una temperatura establecida y tiene forma de hipérbola. Sin embargo, esta primera aproximación para describir el comportamiento de los fluidos resulta válida solo a bajas presiones y altas temperaturas, lejos de la zona de licuefacción de los gases (Castellan, 1988).

Introducción a la ecuación de van der Waals

Previo a la ecuación de van der Waals, se sabía que a presiones mayores de una atmósfera, el comportamiento de un mol de gas y/o vapor podía representarse de manera sencilla con una buena exactitud al introducir en la ecuación ideal un parámetro ajustable b (Denbigh, 1971, p. 119):

$$P(V - b) = RT \quad (2)$$

La constante b agregada en la ecuación de estado, tiene dimensiones de volumen y, generalmente, es negativa a bajas temperaturas, pero positiva a temperaturas altas. Por esta razón el parámetro b no fue suficiente para interpretarlo como el volumen ocupado por las moléculas de un gas (*Ibidem*).

El 14 de junio de 1873, van der Waals expuso en su tesis doctoral una teoría para explicar el comportamiento de una sustancia en la región de coexistencia líquido/vapor; basándose en el tamaño finito de las moléculas de un gas y asumiendo que las fuerzas de interacción lejos de las paredes del recipiente que lo contienen son fuerzas atractivas entre las moléculas (Bonilla, 2005). Van der Waals modificó la Ley de Boyle y Gay-Lussac al considerar que las moléculas ocupan espacio, ejercen atracción entre ellas y poseen una forma de esfera impenetrable (*Ibidem*, p. 65), de forma semi-empírica a la conclusión de que la ecuación de estado de un mol de gas no ideal puede ser descrita como:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \quad (3)$$

² En su disertación, Levelt recapitula que con base en la Ley de Boyle de 1662, Gay-Lussac demostró experimentalmente que todos los gases se expanden al mismo nivel si aumenta su temperatura a una presión constante.

Dentro de la ecuación (3) la constante b es el volumen excluido por las moléculas (repulsión entre las moléculas) y está directamente relacionado con el volumen molar de la sustancia (\bar{V}). Dos partículas colindantes, esféricas, duras y de igual tamaño; sus centros de masa no se pueden acercar a una distancia mayor que d , que es el radio de una esfera de exclusión de volumen que está prohibido para el centro de otras partículas. Si el centro de una tercera partícula entrara a la esfera que envuelve a las 2 primeras, significaría que ésta tercera partícula penetró a cualquiera de las 2 primeras, lo cual es imposible. El volumen excluido en un par de partículas es:

$$\frac{4\pi}{3}d^3 = \frac{32\pi}{3}r^3 \quad (4)$$

Si V_0 es el volumen de una esfera; entonces, el volumen excluido por partícula es la mitad del volumen excluido por un par de partículas, es decir, $4V_0$. Si b es el volumen excluido por una partícula, entonces (Kipnis, 1996, p. 64):

$$b = 4V_0 \quad (5)$$

La atracción entre las moléculas es descrita en la ecuación (3) por la constante a , indica la magnitud de la fuerza de cohesión y su efecto es la reducción de la presión; estas fuerzas de cohesión son conocidas ahora como *Fuerzas de van der Waals* (Levelt, 2002, pp. 32-33). Así, van der Waals unificó la mayor parte del conocimiento experimental sobre propiedades de los fluidos existentes hasta 1870 en una sola ecuación.

El punto crítico

A lo largo del siglo XIX el estudio de los gases cobró mayor importancia para mejorar los procesos industriales; el uso del petróleo, sus derivados y de la electricidad en la producción definieron el surgimiento de una nueva etapa conocida como segunda revolución Industrial que propició nuevos desarrollos científicos y tecnológicos. En ese contexto, en 1822, el ingeniero francés Cagniard de la Tour advirtió que a determinada temperatura el menisco que divide al líquido y al vapor de una sustancia desaparece y la densidad tanto del líquido como del vapor son las mismas, por lo que no es posible hacer una distinción clara entre estos estados. El primer estudio sistemático de un gas en su trayectoria para adquirir el estado líquido y viceversa, fue desarrollado por el físico escocés Thomas Andrews en 1869 al experimentar con dióxido de carbono (CO_2) durante la transición entre las fases líquido/vapor al variar la temperatura. Optó por el CO_2 debido a su fácil accesibilidad y al hecho de que se licua a presiones relativamente bajas (Bonilla, 2005). Andrews observó que al aumentar la temperatura, la fase líquida se expande y la fase gas aumenta su densidad debido al incremento de la presión; una vez más al llegar a cierta temperatura la densidad de ambas fases es la misma, anulando la distinción entre líquido y vapor; esta condición fue denominada por Andrews como *Punto crítico* y en consecuencia, la temperatura, la presión de vapor saturado y el volumen molar correspondientes a este punto son llamados *temperatura crítica* (T_c), *presión crítica* (P_c) y *volumen crítico* (\bar{V}_c). Ya que los valores que estas propiedades son constantes y característicos para cada sustancia, se denominan

constantes críticas. Van der Waals adoptó la terminología de Andrews (Levelt, 2002, pp. 14-15) y comparó los resultados experimentales de Andrews con los obtenidos mediante su ecuación, dando como resultado datos cercanos entre sí.

La ecuación (3) de 2 parámetros (a , b) fue la primera en su tipo capaz de explicar tanto el estado crítico como la continuidad de estados, además de que describe los experimentos de Andrews de forma precisa (Marron, 1969, pp. 46-55). Considerando lo anterior se pueden determinar las constantes críticas en términos de a y b a partir de la primera y segunda derivada en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{T_c} = 0 \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (7)$$

Las cuales evaluadas en el punto crítico, adquieren la siguiente representación:

$$\left(\frac{\partial P_c}{\partial \bar{V}_c}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2} - \frac{2a}{\bar{V}_c^3} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P_c}{\partial \bar{V}_c^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}_c^4} \quad (9)$$

El cociente de las ecuaciones (8) y (9) es:

$$\frac{\bar{V}_c - b}{2} = \frac{2\bar{V}_c}{6} \quad (10)$$

Con lo cual se logra identificar la constante b con el volumen crítico. De esta forma el carácter empírico de la constante b desaparece y resulta identificada con una de las propiedades críticas de una sustancia dada. De lo anterior se obtiene la relación del volumen crítico con la constante b :

$$\bar{V}_c = 3b \quad (11)$$

Que resulta ser la primera relación simple entre una de las constantes críticas y las constantes de van der Waals. Así ocurre con la constante a en términos de \bar{V}_c y P_c al sustituir la ecuación (11), ya sea en la ecuación (8) o en la (9), se obtiene la relación para la temperatura crítica:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (12)$$

Si se sustituye la relación de T_c (ecuación [12]) en la ecuación de estado de van der Waals (ecuación [3]) se obtiene la relación para la presión crítica de la forma:

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (13)$$

La ecuación (13) en función de la constante a es la siguiente expresión:

$$a = 3P_c \bar{V}_c^2 \quad (14)$$

A partir de esta representación, la ecuación (3) en el punto crítico como:

$$P_c = \frac{RT_c}{2b} - \frac{3RT_c b}{8\bar{V}_c^2} \quad (15)$$

Lo que hace fácil afirmar que el volumen de repulsión o presión interna dentro de las moléculas será responsable de las fuerzas de cohesión.

La ecuación fundamental de la termodinámica que reúne la primera y segunda ley de la termodinámica:

$$P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (16)$$

Acoplada con la ecuación de van der Waals:

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{TR}{(V-b)} \quad (17)$$

Donde la diferencial de energía con respecto al volumen es la energía absorbida por un sistema en expansión que mantiene la temperatura constante. La medida de la cohesión o «presión interna» del sistema se representa en el término del lado izquierdo de la ecuación (17), igualmente en la ecuación (16) la diferencial de la presión con respecto a la temperatura es la relación con que la presión aumenta con la temperatura al mantener el volumen constante, también expresado en el término del lado derecho de la ecuación (17). Cuando el sistema es un líquido o un gas, la energía se absorbe aumentando la distancia entre las moléculas. Así, al comparar las ecuaciones (16 y 17) los miembros del lado derecho de la ecuación (17) representa la *presión térmica*, o presión repulsiva. Mientras los términos del lado izquierdo son las fuerzas que se oponen a dicha expansión, conocidas como *presión externa* (P) más la *presión de atracción* o *presión interna* (Hildebrand, 1963, pp. 50-53).

El factor de compresibilidad de van der Waals

El factor de compresibilidad (Z) se define como la razón entre el volumen molar de un gas real y el correspondiente volumen de un gas ideal, de modo que para medir la desviación de la idealidad en el comportamiento de un gas real, se define al *factor de compresibilidad* o *factor de compresión* de un gas como una función que depende de la presión, del volumen y la temperatura, de la siguiente manera:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (18)$$

La ecuación (18) en un gas ideal Z es igual a uno a todas las temperaturas y presiones (Levine, 2004, pp. 278-279). El factor de compresibilidad representa la cercanía con el modelo ideal y se utiliza para comparar el comportamiento de un gas real con respecto al establecido por la ecuación de los gases ideales. Dependiendo de la presión los valores de Z pueden ser menores o mayores a uno. Si la presión es baja dominan las fuerzas intermoleculares atractivas, las cuales reducen el volumen con respecto al del gas ideal y Z será menor que uno. A presiones altas dominan las fuerzas repulsivas, las cuales expanden el gas con respecto al gas ideal y Z resulta ser mayor que uno. Van der Waals utilizó el factor de compresibilidad evaluado en el punto crítico (Z_c) como una forma de validar la teoría de los estados correspondientes.

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (19)$$

Así predijo que Z_c estaría alrededor de tres octavos (0.37), aunque posteriormente se demostró que para los

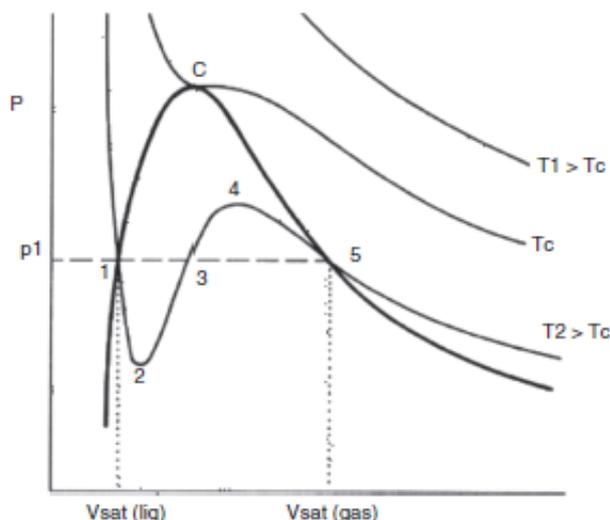


Figura 1 Isotermas de Andrews, Boyle y van der Waals.

gases nobles este factor es cercano a 0.29, para los isótopos de helio es mayor a 0.30, para la serie de los n-alcános Z_c disminuye de 0.29 (metano) a 0.26 (a partir del hexano) como se observa en las tablas 1 y 2 (Levelt, 2002, p. 36).

Los resultados de van der Waals para verificar el *principio de los estados correspondientes*, a partir del coeficiente de compresibilidad (tabla 1 y tabla 2) son poco convincentes. De hecho, en su lectura de agradecimiento por el premio Nobel, van der Waals lamentó que este principio tuviese solo una validez aproximada. Sin embargo, esta aproximación de Z_c como ejemplo de introducción a la teoría de los estados correspondientes, permite describir las propiedades de los fluidos al conocer solo sus parámetros críticos.

La isoterma de van der Waals

Una de las implicaciones más importantes de la ecuación de van der Waals es la conexión racional entre los estados líquido y gaseoso (Hildebrand, 1963, p. 52). Este éxito se muestra en la figura 1. Por arriba de la temperatura crítica, las isotermas de van der Waals se comportan tal y como las describió Andrews a partir de sus experimentos. Las isotermas *super-críticas*, que es como se denominan, son aún más planas que las de Boyle para el gas ideal. En el punto crítico la isoterma presenta un punto horizontal de inflexión. Pero, por debajo del punto crítico, la isoterma de van der Waals se comporta como una curva sin discontinuidades en la pendiente de manera que los estados meta estables pueden ser incluidos (fig. 1).

Al analizar la figura 1 se observa que en la isoterma descrita por la ecuación de van der Waals (en la que ubicamos los puntos del 1 al 5 por debajo de las condiciones críticas), siempre que se realice un corte a la presión p^1 existirán un máximo y un mínimo que van del punto 1 al 5. La curva descrita en estos puntos recibe el nombre de *curva de coe-*

Tabla 1 Zc en los gases nobles

Gases nobles					
Compuesto	Fórmula	Tc K	Pc MPa	Vc cm ³ /mol	Zc
Helio	He	5.19	0.227	57	0.30
Argón	Ar	150.87	4.898	75	0.29
Kriptón	Kr	209.41	5.51	91	0.29
Xenón	Xe	289.77	5.841	118	0.29

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).

Tabla 2 Zc en los alcanos

Alcanos					
Compuesto	N.º C	Tc K	Pc MPa	Vc cm ³ /mol	Zc
Metano	1	190.56	4.599	98.60	0.29
Etano	2	305.32	4.872	145.5	0.28
Propano	3	369.83	4.248	200	0.28
Butano	4	425.12	3.796	255	0.27
Hexano	6	507.6	3.025	368	0.26
Octano	8	568.7	2.49	492	0.26
Decano	10	617.7	2.11	624	0.26

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).

xistencia. En condiciones de equilibrio termodinámico³ el área bajo la curva conformada por los puntos 3, 4, 5 debe ser igual a la de la curva formada por los puntos 1, 2, 3 por debajo de p' . Con esto se demuestra gráficamente que cuando la isoterma avanza de un lado a otro dentro del ciclo, independientemente de que se pase de líquido a vapor o viceversa, el trabajo ganado o perdido es cero. Lo que queda descrito por la ecuación:

$$T \oint dS = \oint dU + \oint pdV \quad (20)$$

Donde:

$$\oint dS = 0 \quad (21)$$

$$\oint dU = 0 \quad (22)$$

y, por lo tanto:

$$\oint pdV = 0 \quad (23)$$

Lo cual conduce a la igualdad de las áreas. Este comportamiento solo es observable en la forma teórica de la ecuación (3) puesto que se trata de una ecuación cúbica, ya que experimentalmente la isoterma arroja un comportamiento lineal entre los puntos 1 y 5. En la trayectoria del

punto 2 al 4 de la figura 1 se encuentra la curva espinodal que corresponde a una zona de transición inestable ya que su pendiente es positiva.

Periodicidad de la ecuación de van der Waals para las constantes a y b

Una vez aclarado el origen de la ecuación (3) se puede analizar la periodicidad que presenta. Usando las constantes críticas en una familia de compuestos se aprecia, un comportamiento lineal cuya pendiente describe la contribución energética asociada a cada grupo CH₂, mientras que su ordenada indica la familia a la que nos referimos. Con el propósito de obtener un resultado como el descrito en el párrafo anterior se procedió a comparar las constantes críticas de diferentes sustancias que representan a las familias de los alcanos y los n-alcoholes.

Aquí, trabajando a una temperatura constante de 297.15 °K la constante b obtenida mediante la ecuación (8), que representa la interacción por el tamaño de las moléculas, presenta un comportamiento lineal de acuerdo con lo esperado. Cabe mencionar que el metano presenta propiedades que rompen con la linealidad esperada. Como señalan Jackson y Gubbins en su trabajo sobre familias de alcanos, la presión y la temperatura críticas para el metano son menores que para el etano, alterando la tendencia descendente de la presión crítica y la ascendente de la temperatura crítica conforme aumenta el número de carbonos para la familia de los n-alcanos. Este comportamiento disímil del metano se puede atribuir al hecho de que la diferencia entre los puntos críticos del etano y el metano es mayor

³ El equilibrio termodinámico se presenta cuando existe igualdad entre las variables intensivas (presión, temperatura y potencial químico) tanto en la fase líquida como en la fase vapor del fluido.

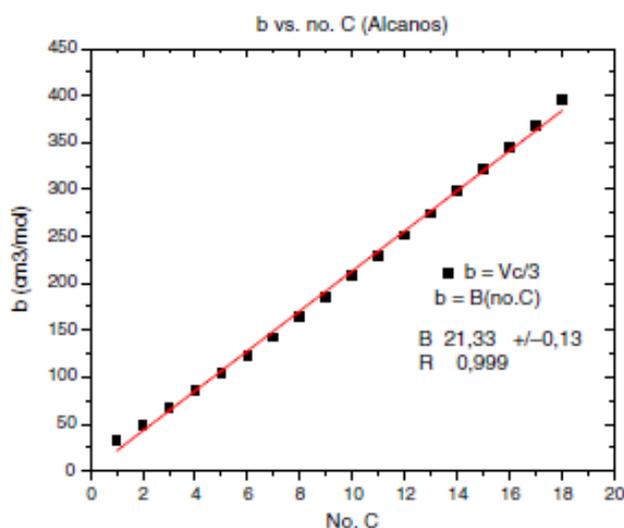


Figura 2 Constante b contra el número de carbonos en la familia de los alcanos.

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).

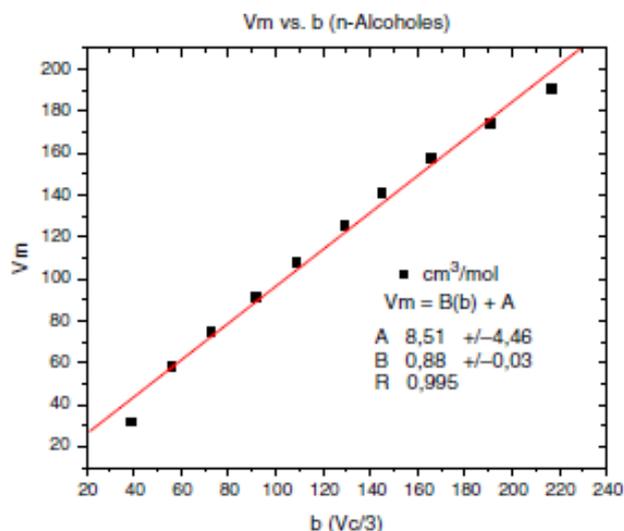


Figura 4 Volumen molar contra la constante b en la familia de los alcoholes

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).

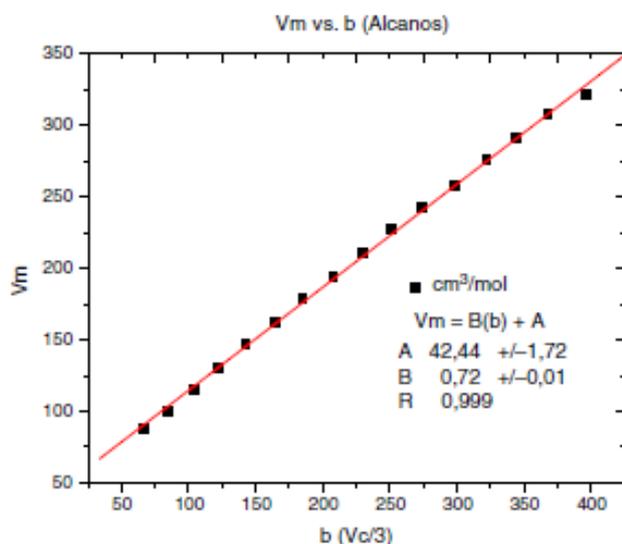


Figura 3 Volumen molar contra la constante b en la familia de los alcanos.

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).

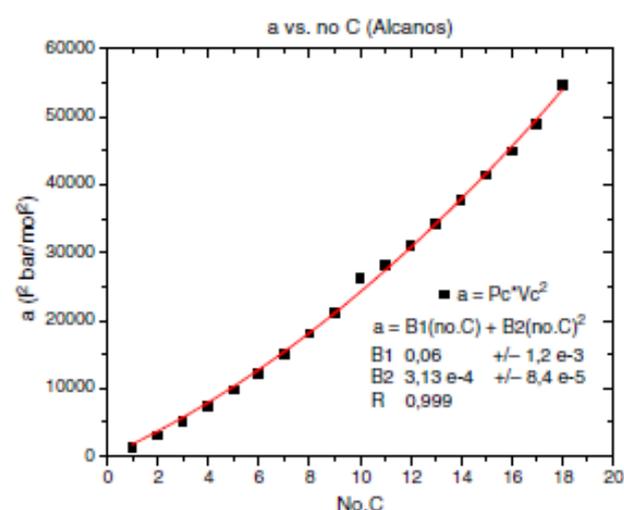


Figura 5 Constante a contra el número de carbonos en la familia de los alcanos

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).

que la que hay entre cualquier otro par consecutivo de alcanos. Sin embargo, el comportamiento del volumen crítico no presenta esa variación (Jackson y Gubbins, 1989).

Según se aprecia a continuación (fig. 2) existe una relación periódica con respecto al efecto de repulsión entre las moléculas. Al tener mayor tamaño, mayores son las fuerzas de repulsión.

De igual forma, continuando en la misma temperatura que en el caso anterior, al comparar la constante b con el volumen molar (V_m) experimental, a 297.15 °K, de diferentes alcanos se obtiene una relación lineal entre valores teóricos y experimentales (figs. 3 y 4).

Una vez más a una temperatura constante de 297.15 °K la ecuación (14) corresponde a un polinomio de segundo grado,

la no linealidad es debido a las fuerzas de dispersión de London⁴ que actúan sobre la sustancia (fig. 5) por lo que adquiere la representación de la gráfica.

La constante a es proporcional a la energía de vaporización del líquido y describe la influencia de las fuerzas intermoleculares (fuerzas de atracción entre las moléculas) del fluido; son las así llamadas fuerzas de van der Waals.

⁴ Las fuerzas de dispersión de London, descubiertas por Fritz London en 1930, establecen que en moléculas no polares tienen la capacidad de crear dipolos instantáneos; dipolos que son directamente proporcionales al tamaño de la molécula.

Tabla 3 Exponente crítico de van der Waals contra el exponente crítico experimental para diferentes compuestos orgánicos

Compuesto	Fórmula	A	T _c (°K)	N. ^o	n (vderw)
Bromuro de metilo	CH ₃ Br	83.795	467	1.2222	1.2222
Metil mercaptano	CH ₄ S	81.867	468.95	1.2261	
Etilen glicol	C ₂ H ₆ O ₂	106.491	645	1.2222	
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	65.93	508.31	1.2222	
2-pentanona	C ₅ H ₁₀ O	61.823	561.08	1.2222	
Ciclooctano	C ₈ H ₁₆	62.374	647.2	1.2222	

Fuente: datos obtenidos del Chemical Properties Handbook, 2007.

Tensión superficial de van der Waals

La *tensión superficial* (σ) es el trabajo necesario para transportar moléculas hacia la superficie de un líquido. A mayores interacciones intermoleculares del líquido, mayor es el trabajo necesario para trasladar las moléculas del seno del líquido a la superficie, por lo que el valor de σ también es mayor. De ahí que la tensión superficial tenga unidades de trabajo (o energía) por unidades de área (Levine, 2004, pp. 469-470) y sea también un parámetro cohesivo de las fuerzas intermoleculares.

Cuando la temperatura de un líquido en equilibrio con su vapor aumenta, las 2 fases se tornan más parecidas entre sí hasta que en T_c la diferencia desaparece y σ debe ser cero. Van der Waals reprodujo el comportamiento de la tensión superficial como función de la temperatura $\sigma(T)$ mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = A \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (24)$$

Donde A es una constante experimental para cada sustancia, T es la temperatura absoluta, T_c es la temperatura crítica de cada sustancia y n es el exponente crítico para la tensión superficial que corresponde a once novenos (1.222); vigente con los trabajos de mejor calidad a la fecha. Para estimar la precisión del exponente, se compararon los resultados de van der Waals con resultados experimentales sobre la tensión superficial de distintas sustancias orgánicas pertenecientes a diferentes familias (tabla 3).

Como se puede observar en la tabla 3, el factor exponencial que propuso es capaz de predecir de manera cercana la tensión superficial real de hidrocarburos de distinto peso, tamaño y familia. Esta tabla es solo un pequeño extracto de una recopilación cercana a 1360 datos donde, de manera

general, la predicción de van der Waals se cumple en la mayoría de los casos (Yaws, 1999, tabla 1305).

Ley de los diámetros rectilíneos

Van der Waals continuó trabajando con su teoría de los estados correspondientes; en 1880 el francés Louis Paul Cailletet y él reportaron, de manera independiente, experimentos con mezclas de CO₂ y aire (Reid-Acherman, 2010), pero hasta 1886 Cailletet, junto con Mathias, publicaron la Ley de los diámetros rectilíneos a partir del estudio de los principios de los estados correspondientes y sus derivaciones.

La Ley de los diámetros rectilíneos, a la cual van der Waals hizo aportaciones más adelante, establece que: «La media de las densidades de cualquier sustancia en el estado líquido y en el de vapor saturado, a la misma temperatura, es una función lineal de la temperatura» y se representa como:

$$\frac{D_L + D_V}{2} = D_0 - \alpha T \quad (25)$$

Donde D_L y D_V son la densidad del líquido y el vapor saturado respectivamente, D_0 es la densidad media, T es la temperatura en grados Celsius y α es el coeficiente angular de los diámetros de las diferentes sustancias, el cual debe ser directamente proporcional a su densidad crítica, e inversamente proporcional a la temperatura absoluta crítica de esa sustancia. Por lo que α se define como:

$$\alpha = \frac{kT_c}{D_c} \quad (26)$$

Donde k es una constante y T_c y D_c son la temperatura y densidad crítica de la sustancia. Con base en este descubrimiento, van der Waals predijo una relación entre la densidad real y la teórica de una sustancia en el punto crítico de ocho tercios o 2.6. Sin embargo, Mayer corrigió esta aproximación

Tabla 4 Predicción de van der Waals para la Ley del diámetro rectilíneo

Compuesto	Fórmula	D _c /D _c ' (vdw)	D _c /D _c ' (Mayer)	D _c /D _c (exp)
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	2.6	3.77	3.674
Hexametileno	C ₆ H ₁₂			3.706
Pentano	C ₅ H ₁₂			3.763
Yodobenceno	C ₆ H ₅ I			3.770
Formiato de propilo	C ₄ H ₈ O ₂			3.868

Fuente: datos obtenidos de la tabla «Mathias and the critical density» del artículo *On the Law of Cailletet and Mathias and the Critical Density*.

considerando la relación entre la constante b de la ecuación de van der Waals y el volumen real ocupado por las moléculas al multiplicar el factor anterior por la raíz de 2, lo que arroja una relación de 3.77 (Young, 1899).

Relación de van der Waals:

$$\left(\frac{Dc}{Dc'}\right) = \frac{3}{8} = 2.6 \quad (27)$$

Relación de Mayer:

$$\left(\frac{Dc}{Dc'}\right) = 3.77 \quad (28)$$

La tabla 4 confirma que la relación propuesta por Mayer en la ecuación (28) es más cercana a los resultados experimentales. Sin embargo, el trabajo de van der Waals inspiró la investigación que condujo a la Ley de los diámetros rectilíneos, y sus aportaciones empíricas establecieron el primer parámetro para investigaciones posteriores.

Conclusiones

A través de este recorrido histórico, es posible ubicar los antecedentes científicos que dieron lugar al desarrollo de las investigaciones de van der Waals; mismas que, a su vez, fueron enriquecidas y enriquecieron con otras aportaciones científicas de su época, lo cual permitió un desarrollo de la termodinámica con consecuencias históricas y tecnológicas relevantes. La ecuación de van der Waals útil, entre otras virtudes, para la construcción y pronóstico de propiedades termodinámicas de manera clara y objetiva. El legado de van der Waals, además de la famosa ecuación cúbica de estado, ingresa al comportamiento de la tensión superficial en las vecindades del punto crítico y en especial en la teoría de los estados correspondientes.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

Referencias

- Bonilla, B. y Herrera, J. N. (2005). *Revisando la ecuación de van der Waals*. *Revista Mexicana de Física*, E52(1), 65–77.
- Castellan, G. (1988). *Fisicoquímica*. México: Pearson Educación.
- Denbigh, K. (1971). *The principles of Chemical Equilibrium*. Cambridge, UK: Cambridge University.
- Hildebrand, J. H. (1963). *An introduction to the molecular kinetic theory*. London: Chapman and Hall LTD.
- Jackson, G. y Gubbins, K. E. (1989). Mixture of associating spherical and chain molecules. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 61(6), 1021–1026.
- Kipnis, A. Ya. (1996). *Van der Waals and Molecular Science*. USA: Oxford University Press.
- Levelt, J. (2002). *How Fluids Unmix. Discoveries by the School of Van der Waals and Kamerlingh Onnes*. Amsterdam, Netherlands: KNAW.
- Levine, I. (2004). *Fisicoquímica 1*. Barcelona, España: McGraw-Hill.
- Lide David, R. (2007). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group.
- Marron, S. H. y Prutton, C. F. (1969). *Principles of Physical Chemistry*. New York, USA: Macmillan.
- MLA style: J.D. van der Waals-Biography. Nobelprize.org. Recuperado el 16 de agosto de 2011, de http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1910/waals-bio.html
- Reid-Acherman, S. *The History of the Rectilinear Diameter Law*, *Quim. Nova*, Vol. 33, N.º 9, 2003-2010, 2010. Recuperado el 11 de abril de 2012, de <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422010000900033>
- Rowlinson, J. S. (2005). The Maxwell-Boltzmann distribution. *Molecular Physics*, 103(1-2).
- Valderrama, José O. (2010). *El legado de van der Waals: su tesis a cien años del Premio Nobel*. La Serena, Chile: Editorial de la Serena.
- Yaws, C. L. (1999). Chemical Properties Handbook. In *Chapter 9: Surface Tension*. New York, EE.UU.: Chemical Properties Handbook.
- Young S. On the Law of Caillete and Mathias and the Critical Density, *Proc. Phys. Soc. London* 17 480, 1899. Recuperado el 4 de noviembre de 2011, de <http://iopscience.iop.org/1478-7814/17/1/331>.

Anexo II: ECUACIONES DE ESTADO GENERALES PARA EL CÁLCULO DE DIFERENTES PROPIEDADES EN FLUIDOS PUROS.

ECUACIÓN DE ESTADO DE REDLICH- KWONG		
$a_c = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{V(V+b)}$ $b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c}$	$\alpha(T) = \frac{a}{T^{0.5}}$ $\Omega_a = 0.4278 \quad \Omega_b = 0.0867$
ECUACIÓN DE ESTADO DE SOAVE-REDLICH- KWONG'S		
$a_c = \frac{0.42747 RT_c^{2.5}}{P_c}$	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{V(V+b)}$ $b = \frac{0.08664 RT_c}{P_c}$	$\alpha(T) = \frac{a}{T^{0.5}}$ $\alpha(T_R, \omega) = [1 + m(1 - T_R^{0.5})]^2$ $m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG- ROBINSON		
$a_c = \frac{0.45724 RT_c^{2.5}}{P_c}$	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha(T_R, \omega)}{V(V+b)}$ $b = \frac{0.07780 RT_c}{P_c} \cdot 5$	$\alpha(T) = \frac{a}{T^{0.5}}$ $\alpha(T_R, \omega) = [1 + m(1 - T_R^{0.5})]^2$ $m = 0.37464 - 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$
ECUACIÓN DE ESTADO DE PATEL- TEJA- VALDERRAMA		
$a_c = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c^2}$ $\Omega_a = 0.66121 - 0.761057z_c$	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + c(v-b)}$ $b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c}$ $\Omega_b = 0.02207 - 0.20868z_c$	$\alpha(T_R) = [1 + F(1 - \sqrt{T_r})]^2$ $c = \frac{\Omega_c RT_c}{P_c}$ $\Omega_c = 0.57765 - 1.87080z_c$

Anexo III: REGLAS DE MEZCLADO GENERALES DE DOS PARÁMETROS.

REGLA DE MEZCLADO DE VAN DER WAALS 1	
$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$	$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$
REGLA DE MEZCLADO DE VAN DER WAALS 2	
$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - 1_{ij})$
REGLA DE MEZCLADO DE PANAGIOTOPOULOS- RIED	
$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i]$	$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - 1_{ij})$
REGLA DE MEZCLADO DE WONG- SANDLER	
$b = \sum_i \sum_j x_i x_j (b - a/RT)_{ij} / [1 - \sum_i x_i a_i / b_i RT - A_\infty^E(x) / \Omega RT]$ $a = b \left[\sum_i x_i a_i / b_i - A_\infty^E(x) / \Omega \right] (b - a/RT)_{ij} = 0.5 [b_i (1 - l_i) + b_j] - (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) / RT$ <p>$l_i \neq 0$ para todos los solutos y $l_j = 0$ para todos los solventes</p>	